KRISTALLISATION VON FE-NI-B-GLÄSERN

Doktorarbeit
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der
Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Ursula Herold
geb. in Stuttgart

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0002

KRISTALLISATION VON FE-NI-B-GLÄSERN

Doktorarbeit
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der
Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Ursula Herold
geb. in Stuttgart

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doktorarbeit eingereicht am: 17. 2. 1982
Tag der mündlichen Prüfung : 29. 4. 1982
Referent : Prof. Dr. rer. nat. U. Köster
Korreferent : Prof. Dr.-Ing. E. Hornbogen

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
1.1	Eigenschaften und Anwendungen metallischer Gläser	1
1.2	Kristallisation metallischer Gläser	6
1.2.1	Thermische Stabilität	6
1.2.2	Thermodynamik der Kristallisationsreaktionen	9
1.2.3	Keimbildung	11
1.2.4	Kristallwachstum	13
1.3	Ziel der Arbeit	15
2.	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	17
2.1	Herstellung der Fe-Ni-B-Gläser	17
2.2	Wärmebehandlung	17
2.3	Mikroskopische Untersuchung	17
2.4	Quantitative Auswertung der mikroskopischen Untersuchung	18
2.5	Oberflächenbehandlungen	20
3.	VERSUCHSERGEBNISSE	21
3.1	Gußzustand nach dem Abschrecken	21
3.2	Kristallisationsreaktionen	21
3.3	Kristallisationskinetik	29
3.3.1	Volumenkeimbildung	29
3.3.2	Oberflächenkeimbildung	32
3.3.3	Kristallwachstum	34
4.	DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE	37
4.1	Kristallisationsreaktionen	37
4.2	Keimbildung	38
4.2.1	Polymorphe und eutektische Kristallisation / Volumenkeimbildung des t/o-$(Fe,Ni)_3B$	40
4.2.2	Primärkristallisation / Volumenkeimbildung des α/γ-(Fe,Ni)	46
4.2.3	Oberflächenkeimbildung	47
4.3	Kristallwachstum	51
4.4	Kristallisationskinetik	56
4.5	Gefügeeinstellung	57
4.6	Bedeutung für die technische Anwendung	60

5. ZUSAMMENFASSUNG..... 61

6. LITERATURVERZEICHNIS..... 65

7. TABELLEN UND ABBILDUNGEN.....

8. ANHANG.....

Liste der verwendeten Symbole

a	-	amorph
a'	-	amorphe Phase im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht
a''	-	eingefrorene amorphe Phase
α,β,γ	-	kristalline Phasen im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht
α',β'	-	kristalline Phasen im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht
α	-	Konzentrationsfaktor in Gl.(13)
B	-	Geometriefaktor in Gl.(16)
δ	m	Dicke einer Reaktionsfront in Gl.(6)
D	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D_g	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient für Grenzflächendiffusion in Gl.(12)
D_v	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient für Volumendiffusion in Gl.(11)
D_o	$m^2 s^{-1}$	Vorfaktor in der Diffusionsgleichung (8)
G	$JMol^{-1}$	Freie Enthalpie
ΔG	$JMol^{-1}$	treibende Kraft
ΔG_n	J	Aktivierungsenergie für Keimbildung in Gl.(1)
I	$m^{-3} s^{-1}$	Keimbildungsrate
I_∞	$m^{-3} s^{-1}$	stationäre Keimbildungsrate in Gl.(1)
I_o	$m^{-3} s^{-1}$	Vorfaktor in der Keimbildungsgleichung (1)
λ	m	Lamellenabstand in Gl.(11),(12)
L	Mol^{-1}	Loschmidtzahl
ν_o	s^{-1}	atomare Sprungfrequenz in Gl.(6)
n	-	Johnson-Mehl-Avrami-Exponent
N	-	Anzahl
$N_{A,B}$	m^{-3}	beliebige Anzahl pro Volumeneinheit
N_f	m^{-2}	Anzahl pro Flächeneinheit, Flächendichte in Gl.(16)
N_l	m^{-1}	Anzahl pro Längeneinheit in Gl.(16)
N_n	m^{-3}	Anzahl wachstumsfähiger Keime pro Volumeneinheit, Keimdichte
N_o	m^{-2}	Anzahl von an Oberflächen gebildeten Kristallen pro Flächeneinheit, Oberflächendichte
N_v	m^{-3}	Anzahl von im Volumen gebildeten Kristallen pro Volumeneinheit, Volumendichte in Gl.(16)

Q	$JMol^{-1}$	Aktivierungsenergie
Q_d	$JMol^{-1}$	Aktivierungsenergie für Diffusion in Gl.(8)
Q_k	$JMol^{-1}$	Aktivierungsenergie für Kristallisation
Q_n	$JMol^{-1}$	Aktivierungsenergie für den Sprung von Atomen in einen Embryo in Gl.(1)
Q_w	$JMol^{-1}$	Aktivierungsenergie für Wachstum in Gl.(5)
r	m	Radius
r_c	m	kritischer Keimradius
r_k	m	Radius von Embryonen bzw. Kristallen
R	$JMol^{-1}K^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
σ	Jm^{-2}	Grenzflächenenergie in Gl.(2)
s	m	Schichtdicke in Gl.(15)
S	$JMol^{-1}K^{-1}$	Entropie in Gl. (18)
S_s	$JMol^{-1}K^{-1}$	Schmelzentropie in Gl. (19)
τ	s	wahre Inkubationszeit in Gl.(4),(22)
t	s	Zeit, Auslagerungszeit
t_k	s	Zeit bis zum Beginn der Kristallisation
t_n	s	Zeit bis zum Beginn der Keimbildung
t_o	s	gemessene Inkubationszeit in Gl.(22)
T	$^oC,K$	Temperatur
$T_{A,B}$	$^oC,K$	beliebige Temperatur
T_g	$^oC,K$	Glasübergangstemperatur
T_k	$^oC,K$	Kristallisationstemperatur
T_s	$^oC,K$	Schmelztemperatur
$\dot{T}$	Ks^{-1}	mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit
$\dot{T}_h$	$^oCs^{-1}, Ks^{-1}$	Aufheizgeschwindigkeit
u	ms^{-1}	Wachstumsgeschwindigkeit in Gl.(5)
u_o	ms^{-1}	Vorfaktor in der Wachstumsgleichung (5)
V_m	m^3Mol^{-1}	Molvolumen in Gl.(2)
x	bel.	Konzentration
X	-	kristallisierter Volumenanteil
y	-	bezogenes Ni/Fe-Verhältnis (At.-% Ni) / (At.-Fe + At.-% Ni)
z	At.-%	B-Gehalt

1. EINLEITUNG

1.1 Eigenschaften und Anwendungen metallischer Gläser

Die schnelle Abkühlung von Schmelzen führt immer dann zu glasiger Erstarrung, wenn die während des Abkühlungsvorganges zur Verfügung stehende Zeit für Keimbildung und Wachstum kristalliner Phasen nicht ausreicht [1]. Dabei wird die Struktur der Schmelze, die durch das Fehlen einer weitreichenden Periodizität der Atomanordnung gekennzeichnet ist, im Festkörper eingefroren.

Die Herstellung von Gläsern aus oxidischen Schmelzen ist seit langem bekannt und findet vielfältige technische Anwendung [2]. Sie benötigt oft nur Abkühlungsgeschwindigkeiten von 10^{-3} Ks^{-1} [3], weil die Existenz kovalenter Bindungen zu einer starken Molekülvernetzung und damit zu einer hohen Aktivierungsenergie für Umordnungsvorgänge in der unterkühlten Schmelze führt [4]. Entsprechend groß ist der Zeit- und Temperaturbereich, den oxidische Gläser ohne Kristallisation überdauern können.

Die Glasherstellung aus metallischen Legierungsschmelzen ist erstmals vor 20 Jahren gelungen [5]. Die im Vergleich zu oxidischen Schmelzen erheblich niedrigere Aktivierungsenergie der Viskosität metallischer Schmelzen erfordert dabei vielfach höhere Abkühlungsgeschwindigkeiten von mindestens 10^{2} Ks^{-1} [6]. Diese und höhere Abkühlraten von bis zu 10^{10} Ks^{-1} [7] können dadurch erreicht werden, daß der Schmelze in kurzer Zeit eine große Oberfläche gegeben wird, über die sie ihren Wärmeinhalt an ein Substrat abführen kann. Dies geschieht entweder diskontinuierlich durch Zerschlagen von kleinsten Schmelzmengen (Schieß- oder Klatschtechnik) [8-11], oder durch kontinuierliches Ausziehen eines Bandes aus einem stationären Schmelztropfen (Schmelzspinnmethode) [12, 13]. Es können Folien, Bänder oder Drähte hergestellt werden, die Dicken bzw. Durchmesser bis zu 200 µm [14] aufweisen.

Metallische Gläser sind inzwischen in zahlreichen Legierungssystemen aus einfachen Metallen [15] oder frühen und späten Übergangsmetallen [16] hergestellt worden. Auch Übergangsmetalle der 8. Gruppe, die die Basis für zahlreiche kristalline Werkstoffe darstellen, erstarren glasig, wenn sie mit 12-43 At.-% Metalloiden legiert werden [17-19].

Metallische Gläser befinden sich nach dem Abschrecken weder in einem stabilen noch in einem metastabilen Gleichgewichtszustand. Trotzdem können sie über lange Zeit beständig sein, wenn die Diffusionsvorgänge, die zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig sind, sehr langsam ablaufen. Dieser Zustand wird als eingefroren bezeichnet [4, 20]. Bei ausreichender thermischer Aktivierung strebt das Glas einerseits durch kontinuierliche strukturelle Relaxation [21] einem metastabilen "idealen" amorphen Zustand niedrigerer Freier Enthalpie zu. Dieser Vorgang kann mit der Änderung von verschiedenen physikalischen Eigenschaften verbunden sein [RQM 2-4, MG]. Er wird als Ausheilen von "Defekten" bisher ungeklärter Struktur oder "Freiem Volumen" gedeutet, dessen Existenz den eingefrorenen realen Glaszustand kennzeichnet [21, 22]. Andererseits kann durch Keimbildung und Wachstum der diskontinuierliche Übergang in einen metastabilen oder stabilen kristallinen Zustand erfolgen. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten sind im allgemeinen unterhalb von 0,3 T_s (T_s = Schmelztemperatur) so gering, daß die Eigenschaften des amorphen Zustandes technisch genutzt werden können.

Metallische Gläser weisen eine Reihe von ungewöhnlichen chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen auf, die sie zu einer vielbeachteten Neuentwicklung auf dem Gebiet der Werkstoffkunde und der Festkörperphysik machen [RQM 2-4, MG, MRS]. Dies hat zwei wesentliche Ursachen: Zum einen besteht die Möglichkeit, in Legierungssystemen mit begrenzter oder fehlender Mischbarkeit im kristallinen Zustand über große Konzentrationsbereiche amorphe Phasen herzustellen, die sich durch weitreichende chemische

Homogenität auszeichnen. Zum anderen fehlen im amorphen Zustand die für kristalline Legierungen typischen stark lokalisierten Gitterstörungen wie Versetzungen oder Korngrenzen.

Die hohe Korrosionsbeständigkeit von zahlreichen Cr- oder P-haltigen Metall-Metalloid-Gläsern wird auf die Ausbildung von homogenen Passivierungsschichten an den Oberflächen zurückgeführt, die nicht durch Gitterdefekte des Grundmaterials gestört sind [23]. Das gute weichmagnetische Verhalten von vielen amorphen Ferromagnetika resultiert daraus, daß keine Versetzungen oder Korngrenzen wie in kristallinen Legierungen die Bewegung von Blochwänden beim Ummagnetisieren behindern [22]. Die hohe Löslichkeit von Metalloiden in Übergangsmetallgläsern führt zu einem hohen kovalenten Bindungsanteil. Damit werden hohe Härten und Zugfestigkeiten erreicht, ohne daß, wie in kristallinen Legierungen gleicher Zusammensetzung, die Bildung von spröden Metall-Metalloid-Phasen in Kauf genommen werden muß [22]. Gleichzeitig sind diese Gläser mikroskopisch duktil. Die plastische Verformung erfolgt jedoch inhomogen in nur wenigen Scherbändern. Daher zeigen metallische Gläser unter Zugbeanspruchung makroskopisch sprödes Verhalten. Unter Druckbelastung ist dagegen die Ausbildung zahlreicher Scherbänder vor dem Bruch möglich, so daß, z.B. durch Walzen, makroskopische plastische Verformungsbeträge von über 50 % erreichbar sind [22, 24].

Häufig zeigen Legierungen mit eutektischer Zusammensetzung gutes Glasbildungsvermögen; ihr Einsatz als chemisch homogene, duktile und rückstandsfreie Lötfolien erscheint sehr vielversprechend [25]. Interessante Anwendungsaspekte ergeben sich auch aus der Fähigkeit von einigen amorphen Legierungen, Wasserstoff oder radioaktive Abfallgase in wesentlich höheren Mengen zu speichern, als kristalline Legierungen ähnlicher Zusammensetzung [26, 27]. Dies wird unter anderem auf die gegenüber kristallinen Zuständen geringere Dichte des Glaszustandes zurückgeführt. Weiterhin ist es denkbar, daß borhaltige Gläser als duktile Neutronenabsorptionswerkstoffe in der Kerntechnik Verwendung finden.

Die technische Nutzung der aufgeführten Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen metallischer Gläser unterliegt jedoch wesentlichen Einschränkungen. Diese resultieren zum einen aus der oben erwähnten Probengeometrie. Sie bietet zwar für den Einsatz als Transformatorenwicklung [25] oder Lötfolie [25] durchaus Vorteile; die Nutzung der hohen Zugfestigkeit und Härte ist jedoch nur im Verbund mit anderen Werkstoffen möglich. Es wird daher die Verwendung von amorphen Metallglasbändern als Verstärkungsfasern in Kunststoffen [28] oder keramischen Werkstoffen [29, 30] vorgeschlagen. Ebenso vielversprechend ist die Herstellung von harten und verschleißfesten amorphen Oberflächenschichten durch Oberflächenaufschmelzung infolge von Laser- [31-33] oder Reibimpulsen [34] mit anschließender Selbstabschreckung, oder das Auftragen amorpher Schichten durch Plasmaspritzen [35]. Ähnliches gilt für die Beschichtung kristalliner Werkstücke mit Metallglasfolien durch verschiedene Schweißverfahren [36, 37].

Sowohl bei der Verbundherstellung und Verwendung als auch in vielen anderen Anwendungsfällen kann eine erhöhte thermische Belastung des amorphen Werkstoffs nicht ausgeschlossen werden. Dadurch ausgelöste Relaxations- und Kristallisationsvorgänge können zu der drastischen Verschlechterung verschiedener Eigenschaften führen, wie z.B. zu einer Abnahme der Duktilität (Versprödung) [38] oder der Korrosionsbeständigkeit [23] bzw. der Permeabilität in Ferromagnetika [39]. Hieraus leitet sich die Forderung nach der Entwicklung amorpher Legierungen mit hoher thermischer Stabilität ab. Die gezielte Verbesserung dieser Eigenschaft setzt das Verständnis der Relaxations- und Kristallisationsvorgänge voraus.

Relaxation und Kristallisation führt nicht in allen Fällen zu der Verschlechterung von Eigenschaften. Durch gezielte Wärmebehandlungen lassen sich auch deutliche Verbesserungen erzielen: Strukturelle Relaxation verringert die magnetische Anisotropie des Gußzustandes und kann damit zu einer Erhöhung der Permeabilität führen. Zur Vermeidung jeglicher Kristallisation ist dabei die genaue Kenntnis der Kristallisations-

kinetik erforderlich: Ein kristallisierter Volumenanteil von nur 1 % bewirkt z.B. in Fe-B-Gläsern den Anstieg der Koerzitivfeldstärke auf das 25-fache gegenüber dem Gußzustand [39]. Andererseits kann die Bildung kleiner feinverteilter Kristalle die Stromtragfähigkeit von amorphen Supraleitern erhöhen [40] oder anlaßversprödeten Gläsern wieder eine gewisse Duktilität verleihen [38].

Die gezielte Herstellung von kristallinen Gefügen aus dem amorphen Zustand hat besonderes Interesse gefunden, seit es gelungen ist, durch das Verdüsen von Schmelzen amorphe Pulver herzustellen [41]. Diese können bei definierter Temperaturführung durch isostatisches Heißpressen oder Heißextrudieren zu Bauteilen mit extrem feinkörnigen Gefügen kompaktiert werden [42]. Im Hinblick auf die Verwendung von Metall-Metalloid-Gläsern als Lötfolien wird berichtet, daß die gezielte Wärmebehandlung von (Fe,Ni)-Si-B-Gläsern in O_2-Atmosphäre eine bevorzugte Oberflächensegregation und Oxidation von Si und B bewirkt und zu feinkristallinen, metalloidarmen und damit duktilen Gefügen führt [43].

Aus den bisherigen Betrachtungen wird deutlich, daß die Untersuchung von Kristallisationsvorgängen in metallischen Gläsern eine wichtige Voraussetzung darstellt für

- die Entwicklung von amorphen Legierungen mit hoher thermischer Stabilität
- die Optimierung von Eigenschaften durch die Einstellung von relaxierten oder teilkristallinen Zuständen
- die gezielte Herstellung von kristallinen Gefügen aus dem amorphen Zustand.

1.2 Kristallisation metallischer Gläser

1.2.1 Thermische Stabilität

Die Untersuchung der thermischen Stabilität metallischer Gläser ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten [RQM 2-4, MG, LAM 4, MRS]. Als Maß werden üblicherweise sogenannte Kristallisationstemperaturen T_k und Aktivierungsenergien für Kristallisation Q_k angegeben. Als Kristallisationstemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der nach isochroner Erwärmung der kristallisierte Volumenanteil so groß ist, daß die exotherme Umwandlungswärme oder eine mit der Kristallisation verbundene Eigenschaftsänderung (elektrischer Widerstand, Sättigungsmagnetisierung) meßbar wird [21]. Dabei muß berücksichtigt werden, daß T_k keine Gleichgewichtstemperatur, wie z.B. die Schmelztemperatur T_s, darstellt. Sie ist eine kinetische Größe, die von der Aufheizgeschwindigkeit $\dot{T}_h$ abhängt und beträgt für übliche Aufheizraten von 20-40 $Kmin^{-1}$ 0,5-0,65 T_s [21]. Aus der Beziehung zwischen $\dot{T}_h$ und T_k können Aktivierungsenergien Q_k ermittelt werden [44], die typische Werte von 100-400 $kJMol^{-1}$ besitzen. T_k und Q_k sind nur von beschränkter Aussagefähigkeit, da sie integral gemessene Größen sind und keine getrennte Information über die Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten kristalliner Phasen geben können.

Allgemein wird beobachtet, daß die thermische Stabilität amorpher Metallegierungen im wesentlichen von der Zusammensetzung abhängt [21]. Dabei können bereits geringe Konzentrationen zusätzlicher Legierungselemente die Kristallisationstemperatur drastisch verändern: T_k von $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ liegt um 35°C über der von $Fe_{80}B_{20}$ [45]. Auch geringe Mengen von Si, Nb oder Au können T_k von Fe-B-Gläsern um ca. 20°C pro At.-% Zusatzelement erhöhen [46]. Die Zugabe von 1 At.-% Cu zu $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ senkt T_k um 50°C [47]. Für $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ wird Q_k zu ca. 400 $kJMol^{-1}$ angegeben; wird P durch B ersetzt, beträgt sie nur noch 300 $kJMol^{-1}$; in der binären Legierung $Fe_{80}B_{20}$ geht Q_k auf 200 $kJMol^{-1}$ zurück[48].

Die Konzentrationsabhängigkeit der thermischen Stabilität metallischer Gläser ist noch nicht grundlegend verstanden. Sie wird in den bisher entwickelten Ansätzen im wesentlichen auf Änderungen der Glasstruktur und der Bindungsverhältnisse im Glas zurückgeführt.

Über die Struktur metallischer Gläser ist eine Reihe von Modellvorstellungen entwickelt worden, die ihren atomaren Aufbau als dichteste Packung von harten [49-52] oder weichen Kugeln [22] oder von quasikristallinen Agglomeraten [53, 54] beschreiben. Gemäß dem von Polk [50] vorgeschlagenen Modell für Übergangsmetall-Metalloid-(TM-M)-Gläser kann eine dichteste Packung von Metallatomen ungefähr 20 At.-% Metalloidatome in ihren größeren Löchern aufnehmen. Daraus wird Gläsern der Zusammensetzung $TM_{80}M_{20}$ eine sehr hohe thermische Stabilität vorhergesagt: Sie sollen eine besonders große über die ideale Mischungsentropie hinausgehende Exzeßentropie besitzen, die die Freie Enthalpie der amorphen Phase reduziert [50]. Der Mischung von Atomen unterschiedlicher Größe wird auch deswegen eine stabilisierende Wirkung zugeschrieben, weil sie die Packungsdichte erhöhen und damit Diffusionsvorgänge erschweren kann [55]. Die Analyse des Einflusses von Struktur bzw. Packungsdichte auf T_k und Q_k von TM-M-Gläsern wird dadurch erschwert, daß gleichzeitig mit der Änderung des TM/M-Verhältnisses eine Veränderung der Kristallisationsreaktionen auftreten kann. DTA-(Differentialthermoanalyse)-Untersuchungen an Fe-B-Gläsern haben gezeigt, daß in Legierungen mit 14 und 18 At.-% B die Kristallisation in zwei Stufen erfolgt, während bei höheren B-Gehalten ein einstufiger Prozeß vorliegt. Im Gegensatz zu der Polkschen Modellvorstellung [50] wird kein Maximum von T_k bei der Zusammensetzung $Fe_{80}B_{20}$ gefunden [56-58]. Strukturargumente versagen auch in einer Reihe anderer TM-M-Gläser [47].

Einen entscheidenden Einfluß auf die thermische Stabilität von TM-M-Gläsern besitzen nach Donald et al. [47]sowie Naka et al. [59] die Bindungsverhältnisse im Glas. Sie führen die Verände-

rung von T_k in Fe-Si-B- bzw. Fe-P-C-Legierungen nach teilweisem Austausch des Fe durch andere Übergangsmetalle der 4. oder 5. Periode auf eine Änderung der durchschnittlichen Dichte äußerer Elektronen und damit auf veränderte Bindungskräfte zwischen TM- und M-Atomen zurück. Nach Walter [60] läßt sich der Anstieg von T_k durch die Zugabe von Ni zu Fe-B-Gläsern mit der Einstellung einer chemischen Nahordnung infolge bevorzugter Ni-B-Bindung erklären. Gleichzeitig ändert sich jedoch durch Zulegieren von Ni die Struktur der kristallisierenden Phasen; dieser Tatsache wird kein Einfluß auf T_k zugeordnet. Nach Chen [61] wird eine Erhöhung von T_k beobachtet, wenn Legierungen vom Typ $(Fe,Co,Ni)_{75}(B,C)_{25}$, die in Phasen mit Fe_3C-Struktur kristallisieren, P zugesetzt wird, der Phasen mit Ti_3P-Struktur stabilisiert. Er führt den Anstieg von T_k darauf zurück, daß entweder die treibende Kraft für Kristallisation durch die Destabilisierung der Fe_3C-Struktur reduziert wird oder die Notwendigkeit zur Entmischung in zwei kristalline Phasen die Kristallisationsgeschwindigkeit verlangsamt.

Neben der Legierungszusammensetzung gibt es noch eine Reihe weiterer Parameter, die T_k, Q_k oder bei isothermer Auslagerung, die Zeit bis zum Beginn der Kristallisation, t_k, beeinflussen können. Über den Einfluß der mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Glasherstellung $\dot{T}$ sind bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden, die zum Teil widersprüchliche Ergebnisse enthalten. $\dot{T}$ kann entweder bereits durch die Wahl des Herstellungsverfahrens variiert werden [62, 63], oder beim Schmelzspinnverfahren durch die Umfangsgeschwindigkeit des rotierenden Substrats [64-66]. Boswell [62] erklärt die in Pd-Ni-P-Gläsern beobachtete Abnahme von T_k mit zunehmendem $\dot{T}$ durch die Annahme, daß schneller abgekühlte Gläser eine ungeordnetere Struktur besitzen, die vor Kristallisationsbeginn einer stärkeren Relaxation unterliegt als die langsam abgekühlter Gläser. Dabei wird angenommen, daß während der Relaxation Cluster gebildet werden, die als Keimstellen für die Kristallisation dienen und damit T_k erniedrigen. Chi et al. [63] sowie Gránasy et al. [64] berichten dagegen über einen Anstieg

von t_k bzw. T_k in Fe-Ni-B- bzw. Fe-B-Gläsern mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit. In Fe-Si-B- [65] und Ni-Si-B-Gläsern [66] wird kein signifikanter Einfluß der Abkühlungsrate auf die Kristallisationstemperatur gefunden. Auch bei Auslagerung unter Druck- [67] bzw. Zugspannung [68] oder nach Neutronenbestrahlung [69] oder plastischer Verformung [70] wird in einigen Legierungen eine Veränderung der thermischen Stabilität beobachtet.

Die vorangehenden Abschnitte haben gezeigt, daß die thermische Stabilität metallischer Gläser von einer Vielzahl verschiedener Parameter beeinflußt wird. Die Bestimmung von Kristallisationstemperaturen und Aktivierungsenergien für Kristallisation hat bisher nur zu unbefriedigenden und zum Teil widersprüchlichen Deutungen des Kristallisationsverhaltens geführt. Um zu einem besseren Verständnis zu gelangen, muß einerseits die Thermodynamik der Kristallisationsreaktionen und andererseits die Kinetik von Keimbildungs- und Wachstumsvorgängen diskutiert werden. Dies ist auch eine notwendige Voraussetzung für die Kontrolle und die gezielte Beeinflussung von Kristallisationsabläufen.

1.2.2 Thermodynamik der Kristallisationsreaktionen

Notwendige Voraussetzung für den Übergang eines Glases in einen kristallinen Zustand ist das Vorhandensein einer treibenden Kraft. Diese resultiert aus dem Unterschied der Freien Enthalpie der amorphen Phase und der einer kristallinen Phase oder eines Phasengemisches gleicher Zusammensetzung. Nimmt man an, daß in einem binären System A-B eine metastabile amorphe Phase mit negativer Mischungsenthalpie vorliegt und daß zwei kristalline Phasen α und β existieren, dann können drei grundsätzlich verschiedene Reaktionen zu einer Erniedrigung der Freien Enthalpie des Festkörpers führen [71]. Sie sind in Abb. 1 anhand eines schematischen Diagramms der Freien Enthalpie der Phasen in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt; mögliche metastabile oder stabile Gleichgewichte sind durch die Tangentenkonstruktion gegeben.

a) Polymorphe Kristallisation: Die amorphe Phase kristallisiert ohne Konzentrationsänderung in α oder β.

b) Eutektische Kristallisation: Die beiden Phasen α und β kristallisieren gleichzeitig über eine diskontinuierliche Reaktion.

c) Primärkristallisation: Die amorphe Phase kristallisiert unter Konzentrationsänderung in α oder β. Nach Erreichen eines bestimmtem kristallinen Volumenanteils kommt diese Reaktion zum Stillstand. Die Konzentration der zurückbleibenden amorphen Phase bleibt unverändert, bis sie nach einem der anderen Mechanismen kristallisiert.

Sind die über diese Reaktionen gebildeten kristallinen Phasen metastabil, können durch weitere Auscheidungs-, Umwandlungs- oder kombinierte Reaktionen die Gleichgewichtsphasen gebildet werden. Besitzt die amorphe Phase in einem bestimmten Konzentrationsbereich eine positive Mischungsenthalpie, ist zusätzlich zu den oben beschriebenen Reaktionen eine Entmischung in zwei amorphe Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung möglich.

Polymorphe, eutektische und primäre Kristallisationsreaktionen werden bei der Kristallisation amorpher Halbleiter wie Al-Ge- [71] und Al-Si-Legierungen [72] beobachtet. Diese Reaktionen und die Entmischung in zwei amorphe Phasen sind typische Erscheinungen in zahlreichen oxidischen Gläsern [2].

Systematische Untersuchungen über die Kristallisationsreaktionen in metallischen Gläsern sowie über deren Konzentrationsabhängigkeit fehlen bisher. Verschiedene Einzeluntersuchungen deuten allerdings darauf hin, daß auch in amorphen Metallegierungen die beschriebenen Reaktionen auftreten. So werden z.B. in $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ [73], $Fe_{77}P_{15}C_8$ [74], $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [75] oder $Fe_{80}P_{20}$ [76] eutektische Gefüge nach der Kristallisation beobachtet. Ergebnisse an $Fe_{80}(C,B)_{20}$ [77], $Fe_{84}B_{16}$ [78] und $Fe_{73}Co_{10}B_{17}$ [78] lassen sich als Primärkristallisation von α-Fe-Mischkristallen deuten. Polymorphe Kristallisation von $CuZr_2$ wird in $Cu_{33}Zr_{67}$ gefunden [79]. Auch über das Auftreten amorpher Entmischung wird in einigen Arbeiten berichtet [80-82].

1.2.3 Keimbildung

Thermodynamische Betrachtungen geben im wesentlichen Auskunft darüber, welche Reaktionen möglich sind. Ob und in welchem Maß sie tatsächlich auftreten, hängt neben der treibenden Kraft von Grenzflächenenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten ab und wird durch Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt.

Bei homogener Keimbildung gilt für die stationäre Keimbildungsrate I_∞ [83]:

$$I_\infty = I_O \exp\left[\frac{-(L\,\Delta G_n + Q_n)}{RT}\right] \qquad (1)$$

Der Vorfaktor I_O hängt von der Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit ab und von einer statistischen Sprunghäufigkeit von Atomen in einen Embryo, d.h. einen Bereich mit der Struktur der zu bildenden kristallinen Phase, dessen Größe kleiner als die kritische Keimgröße ist. Allgemein wird er zu $10^{39}\ m^{-3}s^{-1}$ angegeben [84]. L ist die Loschmidtzahl, R die Allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und Q_n die Aktivierungsenergie für den Sprung von Atomen über die Grenzfläche eines Embryos. ΔG_n ist die Freie Enthalpie, die zur Bildung eines kritischen Keims ohne Ausnutzung vorgegebener Grenzflächen erforderlich ist. Unter Vernachlässigung der Energie von Verzerrungsfeldern gilt für einen kugelförmigen Keim:

$$\Delta G_n = \frac{16\pi\,\sigma^3\,V_m^2}{3\,\Delta G^2} \qquad (2)$$

σ ist die als isotrop angenommene Energie der Grenzfläche zwischen Keim und Matrix, V_m das Molvolumen und ΔG ist die treibende Kraft, die aus dem Unterschied der molaren chemischen Freien Enthalpie zwischen Keim und Matrix resultiert. Sie nimmt mit zunehmender Unterkühlung zu.

Für große Unterkühlungen wird ΔG_n sehr klein und es gilt:

$$I_\infty \approx I_O \exp\left(\frac{-Q_n}{RT}\right) \qquad (3)$$

Neben der homogenen Keimbildung kann heterogene Keimbildung an bestehenden Grenzflächen erfolgen; dabei wird ΔG_n um einen bestimmten, von der jeweiligen Keimstelle abhängenden Betrag erniedrigt.

Für das Auftreten stationärer Keimbildungsraten wird vorausgesetzt, daß zu Beginn der Keimbildung eine zeitunabhängige Größenverteilung von Embryonen vorliegt, wie sie schematisch in Abb. 2a dargestellt ist [84]. Die Anwendung von Gleichung (1) und ihrer Modifikation für heterogene Keimbildung ist immer dann gerechtfertigt, wenn die Zeit bis zur Einstellung einer derartigen Verteilung kurz ist im Vergleich zu der für die gesamte Umwandlung benötigten Zeit. Dies ist häufig der Fall bei der Kristallisation von metallischen [87] und oxidischen [88] Schmelzen. Bei Phasenumwandlungen im festen Zustand wie z.B. bei der Perlitbildung in Stählen [89] oder der Kristallisation von einigen oxidischen Gläsern [90] oder von amorphem Silizium [91] wird dagegen über beträchtliche Inkubationszeiten bis zum Beginn der Keimbildung berichtet. Diese können eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen und sind gefolgt von mit der Zeit zunehmenden Keimbildungsraten. Bis zum Erreichen stationärer Keimbildungsraten I_∞ kann die zeitabhängige Keimbildungsrate I (t) abgeschätzt werden zu [92]:

$$I(t) = I_\infty \left[1+2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau}\right)\right] \qquad (4)$$

Dieser Verlauf ist schematisch in Abb. 2b dargestellt [92]. Für die Abschätzung der Inkubationszeit τ sind verschiedene Ansätze entwickelt worden, die entweder eine Korrelation mit der kritischen Keimgröße [88, 92] oder mit der Viskosität bzw. dem Diffusionskoeffizienten [93] vorschlagen.

Ob das Keimbildungsverhalten metallischer Gläser mit diesen erweiterten Ansätzen der klassischen Keimbildungstheorie beschrieben werden kann, ist bislang ungeklärt. Zwar ist für zahlreiche Legierungen eine Analyse der über DTA integral gemessenen Umwandlungskinetik nach der Johnson-Mehl-Avrami-Methode [84] durchgeführt worden [RQM 2-4, MG], die jedoch nur bei gleich-

zeitiger Kenntnis der Wachstumskinetik eindeutige Rückschlüsse auf die Zeitabhängigkeit der Keimbildungsraten ermöglicht. Diese Voraussetzung ist nur in wenigen Untersuchungen erfüllt; dabei werden Hinweise sowohl auf zeitabhängige als auch zeitunabhängige Keimbildungsraten gefunden [21]. Auch die interessante Frage, ob bei der hohen Unterkühlung, die allgemein bei der Kristallisation metallischer Gläser vorliegt, homogene Keimbildung auftritt oder ob die Keimbildung, wie bei anderen Festkörperreaktionen üblich, heterogen erfolgt, ist bisher unbeantwortet [20].

1.2.4 Kristallwachstum

Unter Vernachlässigung von Verzerrungsfeldern gilt für die konstante Wachstumsgeschwindigkeit u einer polymorphen Reaktion [83]:

$$u = u_O \exp\left(\frac{-Q_w}{RT}\right)\left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)\right] \qquad (5)$$

Q_w ist die Aktivierungsenergie, die ein Atom benötigt, um die Ausgangsphase zu verlassen, über die Reaktionsfront zu springen und sich an die neue Phase anzulagern. ΔG stellt die treibende Kraft für die Reaktion dar. Für den Vorfaktor u_O gilt:

$$u_O = \delta \nu_O \qquad (6)$$

mit δ als Dicke der Reaktionsfront und ν_O als Sprunghäufigkeit der beteiligten Atome. Für große Unterkühlungen ist $\Delta G \gg RT$ und es gilt:

$$u \simeq u_O \exp\left(\frac{-Q_w}{RT}\right) \qquad (7)$$

Die Diffusion über die Reaktionsfront läßt sich mit Diffusionskoeffizienten D_p beschreiben:

$$D_p = D_O \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \qquad (8)$$

mit Q_d als Aktivierungsenergie für Diffusion, die Q_w aus Gleichung (7) entspricht.

Für D_O gilt:

$$D_O = \delta^2 \nu_O \tag{9}$$

Damit kann Gleichung (7) ausgedrückt werden zu:

$$u \propto \frac{D_p}{\delta} \tag{10}$$

Betrachtet man die Wachstumsgeschwindigkeit einer eutektischen Reaktion, muß einerseits die Bildung einer hohen Grenzflächendichte berücksichtigt werden; zum anderen erfordert die Entmischung in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung weitreichende Diffusion, die entweder in der Reaktionsfront (Grenzflächendiffusion) oder davor bzw. dahinter (Volumendiffusion) erfolgt. Beides kann durch die Einführung des Entmischungsweges oder Lamellenabstandes λ einbezogen werden.

Für große Unterkühlungen gilt für Volumendiffusion, wenn die Breite der Diffusionszone ungefähr $\lambda/2$ beträgt [83, 94]:

$$u \approx \frac{4\, D_v}{\lambda} \tag{11}$$

mit D_v als Volumendiffusionskoeffizient. Für Grenzflächendiffusion gilt (wenn $\delta \ll \lambda$):

$$u \approx \frac{8\, D_g\, \delta}{\lambda^2} \tag{12}$$

mit D_g als Grenzflächendiffusionskoeffizient.

Bei der Primärkristallisation ist aufgrund der Ausbildung von weitreichenden Konzentrationsgradienten keine konstante Wachstumsgeschwindigkeit zu erwarten. Für volumendiffusionskontrolliertes Wachstum von Kristallen mit Radius r gilt [85, 86]:

$$r = \alpha\, (D_v\, t)^{1/2} \tag{13}$$

und damit:

$$u(t) = \frac{\alpha}{2}\, (\frac{D_v}{t})^{1/2} \tag{14}$$

α ist eine konzentrationsabhängige Konstante.

Ob die Wachstumskinetik in metallischen Gläsern mit diesen Ansätzen beschreibbar ist, ist bisher nicht systematisch untersucht worden. Die Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten ist nur in wenigen amorphen Metallegierungen durchgeführt worden [95-101]; daraus kann bisher noch kein allgemeines Verständnis der Diffusionsvorgänge in metallischen Gläsern abgeleitet werden.

1.3 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, am Beispiel von amorphen Fe-Ni-B-Legierungen ein umfassendes Verständnis der Kristallisationsvorgänge in metallischen Gläsern zu gewinnen. Dieses Legierungssystem wird ausgewählt, weil darin die auch in vielen anderen Gläsern beobachtete Abhängigkeit des Kristallisationsverhaltens von der Legierungszusammensetzung und den Herstellungsbedingungen besonders ausgeprägt ist [48, 60, 63, 64, 76]. Der Einfluß dieser Parameter soll ausführlich untersucht werden.

Zunächst wird eine systematische Analyse der bei der Kristallisation auftretenden Reaktionen durchgeführt. Für diese Reaktionen sollen dann die Mechanismen und die Kinetik der Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge aufgeklärt werden. Dazu werden Gläser mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unter verschiedenen Abkühlungsbedingungen hergestellt. Durch definierte Wärmebehandlungen sollen aus dem amorphen Zustand teilkristalline bzw. kristalline Gefüge eingestellt und mit mikroskopischen Methoden untersucht werden.

Ein besonderes Interesse gilt dem Einfluß von Grenzflächen auf die Keimbildungskinetik. Dies gewinnt vor allem in Hinblick auf den Einsatz metallischer Gläser im Verbund mit anderen Werkstoffen Bedeutung. Aufklärung über dabei mögliche Grenzflächenreaktionen soll durch Anlaßversuche an metallisch beschichteten amorphen Proben gewonnen werden.

Aus dem Verständnis des Kristallisationsverhaltens metallischer Gläser leitet sich die Möglichkeit der gezielten Herstellung von

kristallinen oder teilkristallinen Gefügen mit besonderen Eigenschaften ab. Ist die Auswirkung der Konzentrationsänderungen auf die Keimbildungs- und Wachstumskinetik verstanden, ermöglicht dies die Entwicklung neuer metallischer Gläser mit hoher thermischer Stabilität. Dies schafft wichtige Voraussetzungen für den verstärkten technologischen Einsatz dieser Werkstoffgruppe.

2. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

2.1 Herstellung der Fe-Ni-B-Gläser

Die Herstellung der amorphen $(Fe_{1-y}Ni_y)_{100-z}B_z$-Legierungen mit $0 \leq y \leq 0{,}88$ und $14 \leq z \leq 26$ erfolgte mit dem Schmelzspinnverfahren [13] in einer 2×10^4 Pa-He-Atmosphäre. Dazu wurden Mischungen der reinen Komponenten Fe (99,9), Ni (99,9) und B (>99,0) oder entsprechende Vorlegierungen induktiv erschmolzen und mit Ar-Überdruck ($p = 5 \times 10^4$ Pa) aus einer Quarzglasdüse ($\varnothing$ d = 0,5 mm) auf eine rotierende Cu-Trommel gespritzt. Um graduell unterschiedliche Abkühlungsgeschwindigkeiten der Schmelze zu erzielen, wurde die Umfangsgeschwindigkeit der Trommel zwischen 10 und 50 ms^{-1} variiert. Die Schmelze erstarrte in Form von kontinuierlichen Bändern, die Breiten von 1-3 mm und Dicken zwischen 12 und 50 µm aufwiesen. Die untersuchten amorphen Legierungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

2.2 Wärmebehandlung

Isotherme Wärmebehandlungen der amorphen Bänder ($300^oC \leq T \leq 600^oC$; $10\ s \leq t \leq 10^7\ s$) erfolgte bei Glühzeiten $t \geq 10^3$ s im Vakuumofen ($p < 1$ Pa); kürzere Auslagerungen wurden in einem Salzbad ($320^oC \leq T \leq 450^oC$) oder in einem Zinnbad ($450^oC \leq T \leq 600^oC$) durchgeführt. Zur Vermeidung möglicher Oxidation wurden die Proben vor der Wärmebehandlung in aktivierte Zirkonfolie als Sauerstoffgetter eingewickelt. Nach Kurzzeitauslagerungen wurden die Proben in Wasser abgeschreckt.

2.3 Mikroskopische Untersuchung

Nach der Wärmebehandlung lagen teilweise oder vollständig kristallisierte Gefüge vor. Für deren Analyse erwies sich eine Kombination aus Licht- (LM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung als geeignet. Die TEM-Untersuchung ermöglicht die lokale Identifikation von Phasen durch Elektronenbeugung und besitzt ein hohes Auflösungsvermögen für die Gefügeabbildung; sie gestattet aber nur die

Untersuchung kleinster Probenvolumina. Daher ist ihre Ergänzung z.B. durch die Lichtmikroskopie unerläßlich, mit deren Hilfe große Probenbereiche untersucht und Aussagen über Kristallverteilungen gemacht werden können.

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Proben nach dem Düsenstrahlverfahren von zwei Seiten abgedünnt (Elektrolyt: 1 Teil Perchlorsäure, 2 Teile Glyzerin, 7 Teile Methanol bei $-30^{\circ}C$; Spannung: U = 30-40 V). Die Durchstrahlung von oberflächennahen Bereichen war durch ein einseitiges Abtragen möglich, wobei die zu untersuchende Oberfläche durch Abdecken mit Lack vor dem Abtrag geschützt wurde. Teilkristalline Proben wurden oft inhomogen vom Elektrolyten aufgelöst; in diesen Fällen erfolgte ein Nachdünnen in einem Ionenstrahl-Ätzgerät (MIM 4, Fa. Technics). Die Untersuchung erfolgte bei 100 kV in einem Elektronenmikroskop Philips EM 301.

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurden die Proben in kalt aushärtendem Technovit 4000 (Fa. Kulzer) eingebettet, parallel zur Foliendicke angeschliffen, poliert und geätzt. Für Oberflächenuntersuchungen genügte das Anätzen und ebene Aufkleben der Proben auf einen Objektträger. Als Ätzmittel für Fe-reiche Legierungen war 1 % alkoholische HNO_3 geeignet; Legierungen mit Ni-Gehalten über 30 At-% ließen sich gut mit einer Mischung aus 1 Teil H_2O dest., 1 Teil HNO_3, 4 Teilen HCl und 1 Teil CH_3COOH anätzen. Ein hohes Auflösungsvermögen und gute Kontrastbedingungen konnten durch die Verwendung einer Interferenzphasenkontrasteinrichtung mit einem Ölimmersionsobjektiv erreicht werden.

2.4 Quantitative Auswertung der mikroskopischen Untersuchung

Aufschluß über die Keimbildungs- und Wachstumskinetik bei der Kristallisation gibt die quantitative Analyse von Größe, Anzahl und Verteilung von Kristallen in Proben, in denen durch definierte Wärmebehandlungen aus dem amorphen Zustand teilweise oder vollständig kristallisierte Gefüge eingestellt wurden. Die Bestimmung der Kristallanzahl pro Volumeneinheit (Volumen-

dichte von Kristallen N_v) erfolgte bei Kristalldurchmessern unter 1 µm elektronenmikroskopisch. Die Abhängigkeit der Trefferwahrscheinlichkeit von der Kristallgröße wurde durch folgenden Ansatz berücksichtigt [102]:

$$N_v = \frac{N_f}{(s + 2\bar{r})} \qquad (15)$$

N_f ist die gemessene Kristallanzahl pro Flächeneinheit, $\bar{r}$ der mittlere Kristallradius und s die durchstrahlte Schichtdicke, die zu 50 nm angenommen wurde.

Die Bestimmung von Kristallgrößenverteilungen aus lichtmikroskopischen Querschliffen wurde nach der Saltykov-Methode bzw. ihrer Modifikation für ellipsoide Teilchen nach DeHoff [103] durchgeführt. Wiesen die Kristalle ungefähr gleiche Durchmesser auf, wurde N_v bestimmt aus:

$$N_v = \frac{B \cdot N_f^2}{N_l} \qquad (16)$$

B ist ein Geometriefaktor, der für kugelförmige Teilchen 0,79 und für prolate Teilchen 0,76 beträgt. N_l ist die Kristallanzahl pro Längeneinheit, die von einem System zufälliger Linien geschnitten wird. Zur lichtmikroskopischen Bestimmung der Kristallanzahl an Probenoberflächen wurde die sichtbare Anzahl pro Flächeneinheit (Oberflächendichte von Kristallen N_o) bestimmt. Dabei wurde angenommen, daß alle Kristalle, deren Keimbildung an der Oberfläche erfolgte, erfaßt wurden. Damit war kein Korrekturverfahren wie zur Bestimmung von N_v notwendig. Für die Bestimmung von Wachstumsgeschwindigkeiten wurde der in einer Probe jeweils maximale gemessene Kristallradius herangezogen und auf die Auslagerungszeit bezogen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß das Wachstum des jeweils größten Kristalls sofort zu Beginn der Auslagerung eingesetzt hatte. Bei prolaten oder unregelmäßig geformten Teilchen wurde der jeweils größte Radius ausgewertet.

2.5 Oberflächenbehandlungen

Um zu untersuchen, inwieweit der Kontakt mit einem metallischen, kristallinen Substrat das Keimbildungsverhalten an der amorph/kristallinen Grenzfläche gegenüber der freien Oberfläche verändert, wurden die Oberflächen von $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$-Proben vor der jeweiligen Wärmebehandlung mit Fe (99,9), Ni (99,9) oder Cu (99,9) bedampft. (Schichtdicke: ca 100 nm, Verdampfungsquelle: Elektronenstrahlkanone, Druck: $p < 5 \times 10^{-4}$ Pa). Die Reinigung der zu bedampfenden Probenoberflächen erfolgte durch elektrolytisches Polieren (Elektrolyt und Polierbedingungen wie in Abschnitt 2.3; Dauer 10 s) und/oder durch Ionenbeschuß in der bereits erwähnten Anlage (Gas: Ar; Spannung: 5 kV; Ionenstrom: 1-2 µA; Winkel: 15^{o}; Dauer: 20-30 h; Flüssigstickstoffkühlung der Probe). Vor dem Bedampfen erfolgte im gleichen Pumpzyklus noch ein etwa 30 s langer Ar^{+}-Ionenbeschuß mit einer im Rezipienten eingebauten Ionenquelle.

Um eine Überlagerung verschiedener Effekte auszuschließen, wurden gleichzeitig mit den beschichteten Proben gereinigte, aber unbedampfte Proben ausgelagert und deren Kristallisationsverhalten überprüft.

3. VERSUCHSERGEBNISSE

3.1 Gußzustand nach dem Abschrecken

Nach dem Abschrecken liegen die Legierungen in Form von 1-5 mm breiten Bändern vor, deren Dicke zwischen 10 und 50 µm beträgt (Tabelle 1). Der amorphe Zustand aller untersuchten Proben konnte licht- und elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden. Lichtmikroskopisch erscheint der Querschliff der Proben auch nach Ätzbehandlungen kontrastlos. Die Ober- und Unterseiten der Bänder zeigen eine unterschiedliche Topographie: Die Oberfläche, die sich bei der Herstellung in Kontakt mit der rotierenden Trommel befindet ("Kontaktseite"), ist durch ein ausgeprägtes Riefenmuster in Längsrichtung des Bandes gekennzeichnet (Abb. 4a). Die gegenüber liegende Oberfläche ("freie Seite") ist dagegen über weite Bereiche glatt.

In der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung zeigen sowohl das Probeninnere als auch die oberflächennahen Bereiche nur den für amorphe Proben typischen "Pfeffer- und Salzkontrast", der sich zum einen auf lokale Dicken- und Dichteschwankungen und zum anderen auf Phasenkontrasterscheinungen zurückführen läßt [104]. Auch nach der Untersuchung größerer Probenvolumina werden keine amorphen oder kristallinen Inhomogenitäten beobachtet. Auch die Elektronenbeugung zeigt nur die für amorphe Proben typischen diffusen Beugungsringe (Abb. 4b).

3.2 Kristallisationsreaktionen

Die licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Kristallisation von Fe-Ni-B-Legierungen durch Keimbildung und Wachstum erfolgt. Dabei treten folgende kristalline Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung auf (Tabelle 2): (Fe,Ni)-Mischkristalle, die entsprechend ihrer Zusammensetzung eine krz oder kfz Gitterstruktur besitzen, und die Boride $(Fe,Ni)_{23}B_6$, $(Fe,Ni)_3B$, $(Fe,Ni)_2B$. $(Fe,Ni)_{23}B_6$ ist kfz;

$(Fe,Ni)_3B$ tritt in einer tetragonalen und einer orthorhombischen Modifikation auf; $(Fe,Ni)_2B$ besitzt eine tetragonale Einheitszelle. Diese Phasen kristallisieren durch drei prinzipiell verschiedene Reaktionen, die sich wie in amorphen Halbleitern (vergl. Abschnitt 1.2.2) als polymorphe, eutektische und primäre Kristallisation beschreiben lassen. Welche dieser Reaktionen auftritt, wird im wesentlichen vom B-Gehalt bestimmt; die Gitterstruktur der kristallisierenden Phasen (Fe,Ni) und $(Fe,Ni)_3B$ hängt vom jeweiligen Ni/Fe-Verhältnis ab. Für die bei $300^{\circ}C \leq T \leq 600^{\circ}C$ ausgelagerten $(Fe_{1-y}Ni_y)_{100-z}B_z$-Legierungen lassen sich folgende Konzentrationsbereiche unterscheiden (Abb. 5):

a) $14 \leq z \leq 18$ $\quad a'' \longrightarrow a' + (Fe,Ni)$

$0 \leq y \leq 0{,}26$: Primärkristallisation von α-(Fe,Ni) gefolgt von polymorpher Kristallisation in tetragonales (t)-$(Fe,Ni)_3B$

$0{,}5 \leq y \leq 0{,}75$: Primärkristallisation von γ-(Fe,Ni) gefolgt von eutektischer Kristallisation in γ-(Fe,Ni) + orthorhombisches (o)-$(Fe,Ni)_3B$

b) $20 \leq z \leq 24$ $\quad a'' \longrightarrow (Fe,Ni) + (Fe,Ni)_3B$

$0 \leq y \leq 0{,}13$: Eutektische Kristallisation von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$

$y = 0{,}25$: Eutektische Kristallisation von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ und von α-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$

$y = 0{,}38$: Eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ und von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$

$0{,}5 \leq y \leq 0{,}88$: Eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$

Zusätzlich wird in Legierungen mit z = 20 und y = 0,63 und 0,75 die polymorphe Kristallisation von $(Fe,Ni)_{23}B_6$ beobachtet. An den Probenoberflächen von Legierungen mit z = 20 und $0 \leq y \leq 0{,}9$ tritt noch die Primärkristallisation von α- bzw. γ-(Fe,Ni) auf.

c) $z = 25$ $a'' \rightarrow (Fe,Ni)_3B$

$0 \leq y \leq 0{,}14$: Polymorphe Kristallisation von $t\text{-}(Fe,Ni)_3B$

$y = 0{,}27$: Polymorphe Kristallisation von t- und o-$(Fe,Ni)_3B$

$y = 0{,}5$: Polymorphe Kristallisation von $o\text{-}(Fe,Ni)_3B$

d) $z = 26$ $a'' \rightarrow (Fe,Ni) + (Fe,Ni)_2B$

$0 \leq y \leq 0{,}14$: Eutektische Kristallisation von α-(Fe,Ni) + $(Fe,Ni)_2B$

Abgesehen von Frühstadien der eutektischen Kristallisation wird die Primärkristallisation eines Borids im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich nicht beobachtet. Es wird auch kein Hinweis auf amorphe Entmischung gefunden. Sofern die $t\text{-}(Fe,Ni)_3B$-Phase bei der Kristallisation auftritt, erfolgt nach längerer Auslagerungszeit oder bei erhöhter Auslagerungstemperatur der Übergang in die Gleichgewichtsphasen α- bzw. γ-(Fe,Ni) + $(Fe,Ni)_2B$.

Elektronenmikroskopische Analyse der Kristallisationsreaktionen

a) Polymorphe Kristallisation

Die $t\text{-}(Fe,Ni)_3B$-Phase kristallisiert polymorph in nahezu defektfreie prolate Einkristalle. Der Existenzbereich dieser Reaktion ist beschränkt: Bereits geringfügige Abweichungen von der erforderlichen B-Konzentration von 25 At.% können den Umschlag der anfänglich polymorphen in eine eutektische Reaktion herbeiführen. Abb. 6a, b zeigt teilkristalline Gefüge in zwei Legierungen der nominellen Zusammensetzung $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$, die nicht derselben Charge entstammen. In Legierung A beginnt nach anfänglich polymorpher Kristallisation von $t\text{-}(Fe,Ni)_3B$ aufgrund eines geringen Metallüberschusses in der Front die Entmischung in α-(Fe,Ni) + $t\text{-}(Fe,Ni)_3B$.

Ein geringfügiger Bor-Überschuß in Legierung B führt zu gleichzeitiger eutektischer Kristallisation in α-(Fe,Ni) + $(Fe,Ni)_2B$.

Der feine Streifenkontrast in dem t-$(Fe,Ni)_3B$-Kristall in Abb. 6b läßt sich vermutlich auf das Auftreten plattenförmiger geordneter Zonen zurückführen, denen die stachelförmigen Reflexe im Beugungsdiagramm zugeordnet werden können (Abb. 6c). Die mit zunehmender Auslagerungstemperatur abnehmende Stachellänge läßt auf das Dickenwachstum der Zonen schließen. Nach Auslagerung oberhalb von 500°C gehen die Stachel in ausgeprägte Beugungsmaxima über, deren Abbildung in ungeordneten Kristallen Auslöschungsbedingungen unterliegt.

In der binären Legierung $Fe_{75}B_{25}$ liegt t-Fe_3B als metastabile Phase vor, die z.B. nach Auslagerung von 1 h bei 600°C diskontinuierlich in die stabilen Phasen α-Fe + Fe_2B zerfällt (Abb. 6d). Die thermische Stabilität dieser Phase wurde in ternären Fe-Ni-B-Legierungen nicht näher untersucht.

Die polymorphe Kristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$ führt zu lamellenartig angeordneten Kristallblöcken, die durch Kleinwinkelkorngrenzen voneinander getrennt sind (Abb. 7a). Die $(Fe,Ni)_{23}B_6$-Phase kristallisiert polymorph in prismatisch geformte Kristalle (Abb. 7b).

b) Eutektische Kristallisation

Die Bildung eutektischer Zellen aus α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ beginnt mit der Primärkristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$-Einkristallen. Ab einer bestimmten Kristallgröße, die von der Auslagerungstemperatur abhängt, beginnt an der amorph/kristallinen Grenzfläche die Kristallisation von α-(Fe,Ni). Abb. 9a zeigt dieses Stadium in $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$ nach Auslagerung bei 310°C. Eine eutektische Zelle mit ungefähr der gleichen Größe wie in Abb. 9a, aber nach Auslagerung bei 380°C zeigt Abb. 9b. Es ist zu erkennen, daß die kritische Boridkristallgröße, bei der die Metallkristallisation einsetzt, erheblich kleiner ist als bei 310°C. Aus der Dunkelfeldabbildung wird deutlich, daß die eutektische Zelle aus einem t-$(Fe,Ni)_3B$-

Kristall besteht, in den das α-(Fe,Ni) inselförmig eingebettet ist. Der Moiré-Kontrast in den Metallkristallen kann auf die enge Orientierungsbeziehung zwischen beiden Phasen zurückgeführt werden:

$(111)_{\alpha\text{-}(Fe,Ni)} \parallel (100)_{t\text{-}(Fe,Ni)_3B}$ u. $[1\bar{1}0]_{\alpha\text{-}(Fe,Ni)} \parallel [001]_{t\text{-}(Fe,Ni)_3B}$.

In einem fortgeschrittenen Wachstumsstadium liegen die α-(Fe,Ni)-Kristalle in lamellarer Form vor und sind parallel zur Wachstumsrichtung angeordnet. Dabei stellt sich ein mittlerer Lamellenabstand ein, der mit zunehmender Auslagerungstemperatur von 300 nm bei 310°C auf 40 nm bei 380°C abnimmt (Abb. 9c).

Die eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ beginnt ebenfalls mit der Bildung des Borids. Allerdings wird in allen Wachstumsstadien eine streng lamellare Anordnung der beiden Phasen beobachtet (Abb. 9d). Dabei liegen die Lamellenabstände in der Größenordnung von 10-20 nm und zeigen im untersuchten Temperaturbereich $300 \leq T \leq 400$°C keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Es wird keine Orientierungsbeziehung zwischen beiden Phasen gefunden.

c) Primärkristallisation

α- und γ-(Fe,Ni)-Primärkristalle sind in frühen Wachstumsstadien kugelförmig und nehmen mit zunehmender Größe dendritische oder unregelmäßige Formen an. α-(Fe,Ni)-Kristalle sind durch hohe Versetzungsdichten gekennzeichnet; γ-(Fe,Ni)-Kristalle enthalten zahlreiche Stapelfehler (Abb. 8a). Die nach der Primärkristallisation erfolgende 2. Reaktionsstufe ist am Beispiel der eutektischen Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$ in Abb. 8b gezeigt. Dort ist die zwischen den γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen verlaufende Kristallisationsfront zu erkennen.

Licht- und elektronenmikroskopische Analyse der Kristallverteilung

Die lichtmikroskopische Analyse von Querschliffen teilkristallisierter Proben zeigt, daß die Kristallisation sowohl im Probeninneren (Volumenkristallisation) als auch an den Probenoberflächen (Oberflächenkristallisation) beginnt. Dabei stellen sich charakteristische Kristallverteilungen über den Probenquerschnitt ein, wie sie in Abb. 11 und 12 dargestellt sind. Die durch Zielpräparation ermöglichte elektronenmikroskopische Durchstrahlung der einzelnen Probenbereiche zeigt, daß bezüglich der Kristallverteilung folgende Konzentrationsbereiche zu unterscheiden sind (Abb. 10):

a) Polymorphe Kristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{75}B_{25}$

In Legierungen mi $0 \leq y \leq 0{,}13$ wird nur Volumenkristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ gefunden (Abb. 11a). Die Kristalle sind im Volumen regellos verteilt; allerdings wird unter der Kontaktseite ein kristallfreier Saum beobachtet, dessen Dicke ca. 10 % der Probendicke beträgt. In $Fe_{55}Ni_{20}B_{25}$ ($y = 0{,}27$) treten gleichzeitig die Volumenkristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ und die Oberflächenkristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$ auf (Abb. 11b). Die Oberflächenkristallisation beginnt bevorzugt an der Kontaktoberfläche und führt zur Ausbildung von Kristallisationsfronten, die von der Oberfläche zur Probenmitte hin wachsen. $Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$ ($y = 0{,}5$) kristallisiert nur durch Oberflächenkristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$; es wird keine Volumenkristallisation beobachtet (Abb. 11c).

b) Eutektische Kristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{80}B_{20}$

Ähnlich wie bei der polymorphen Kristallisation führt in Legierungen mit $0 \leq y \leq 0{,}13$ die Volumenkristallisation von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ zu einer regellosen Verteilung eutektischer Zellen (Abb. 12a). Es wird ebenfalls ein kristallfreier Saum unter der Kontaktseite gefunden. In Legierungen mit $0{,}25 \leq y \leq 0{,}38$ treten gleichzeitig die Volumenkristallisation von α/γ-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ und die Oberflächenkristallisation

von α/γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ auf (Abb. 12b). Legierungen mit $0,5 \leq y \leq 0,63$ kristallisieren durch gleichzeitige Volumen- und Oberflächenkristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni_3B$ (Abb. 12c). In Legierungen mit $0,75 \leq y \leq 0,88$ wird die Volumenkristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ mit einem kristallfreien Saum unter der Kontaktseite beobachtet (Abb. 12d) Auch auf der Kontaktoberfläche bilden sich eutektische Zellen, die allerdings aufgrund der begrenzten Randschärfe im Querschliff kaum sichtbar sind. Eine ähnliche Beobachtung wird in $Fe_{80}B_{20}$ gemacht.

Bezüglich der Verteilung eutektischer Zellen auf den Probenoberflächen zeigen die freie Seite und die Kontaktseite deutliche Unterschiede. Dies ist in Abb. 13a, b am Beispiel von $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$ anhand der perspektivischen Darstellung einer teilkristallinen Probe gezeigt. Die Kontaktseite weist eine ausgeprägt inhomogene Zellenverteilung auf: Neben vollständig kristallisierten Gebieten sind teilkristalline Stellen erkennbar, an denen die Kristallverteilung deutlich mit der herstellungsbedingten Oberflächentopographie korrelierbar ist. Die Zellen sind perlschnurartig entlang der Längsriefen angeordnet; die kristallisierten Gebiete sind von kristallfreien Bahnen in Bandlängsrichtung durchzogen (Abb. 13c). Eine ähnliche Kristallverteilung wird auch auf den Kontaktoberflächen aller weiteren durch Oberflächenkristallisation gekennzeichneten Legierungen gefunden.

Auf den freien Oberflächen wird allgemein eine regellose Kristallverteilung beobachtet (Abb. 13d). Wie im Volumen der Proben sind auch dort keine besonderen Merkmale oder Heterogenitäten erkennbar, denen eine Keimstellenfunktion zugeordnet werden kann. Auch die elektronenmikroskopische Durchstrahlung von oberflächennahen Bereichen liefert keine diesbezüglichen Hinweise: Abb. 13e zeigt ein Frühstadium der eutektischen Oberflächenkristallisation (freie Seite) in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, der die Primärkristallisation von γ-(Fe,Ni) vorangeht (vergl. Abb. 10).

Wie bei der Volumenkristallisation bildet sich zunächst ein o-$(Fe,Ni)_3B$-Kristall, dessen Wachstum noch dadurch begünstigt ist, daß die vorhergehende Primärkristallisation zu einer B-Anreicherung der amorphen Oberflächenbereiche führt. Es ist zu erkennen, daß sich im Zentrum des Boridkristalls kein Metallkristall befindet, der als Keimstelle angesehen werden kann.

c) Primärkristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{80-86}B_{20-14}$

α- bzw. γ-(Fe,Ni)-Primärkristalle sind aufgrund ihrer geringen Größe (vergl. Abschnitt 3.3.3) lichtmikroskopisch nicht auflösbar. Die elektronenmikroskopische Analyse zeigt, daß in Legierungen mit 14-18 At.-% B und $0 \leq y \leq 0{,}75$ die Primärkristalle regellos im Volumen und an beiden Probenoberflächen verteilt sind. Bei 20 At.-% B wird nur noch an Oberflächen Primärkristallisation von α- bzw. γ-(Fe,Ni) beobachtet.

3.3 Kristallisationskinetik

3.3.1 Volumenkeimbildung

a) Polymorphe Kristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{75}B_{25}$

Der Einfluß der Wärmebehandlung, Legierungszusammensetzung und Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Probenherstellung auf die bei der Kristallisation entstehende Anzahl von Kristallen pro Volumeneinheit (Volumendichte N_v) ist systematisch am Beispiel der polymorphen Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{75}B_{25}$ ($0 \leq y \leq 0{,}27$) untersucht worden.

Der Einfluß der Auslagerungstemperatur T auf N_v in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ ($y = 0{,}13$) nach abgeschlossener Kristallisation ist in Abb. 14 dargestellt. Es lassen sich zwei Temperaturbereiche unterscheiden: Bei $T \leq 390^{\circ}C$ ist N_v nahezu unabhängig von der Auslagerungstemperatur. Bei $T > 390^{\circ}C$ nimmt N_v mit der Auslagerungstemperatur zu, erreicht bei $530^{\circ}C$ einen Maximalwert und sinkt mit weiterer Temperaturzunahme wieder ab. Die Auslagerung bei $T > 390^{\circ}C$ führt zu Gefügen, für die der in Abb. 15a dargestellte Zustand typisch ist: Neben wenigen, ungefähr gleich großen Kristallen mit einem mittleren Kristallradius r_1 tritt ein Spektrum von zahlreichen kleinen Kristallen auf, deren maximaler Radius r_2 signifikant unter r_1 liegt. Die entsprechende Kristallgrößenverteilung ist in Abb. 15b gezeigt; die Volumendichte der Kristalle mit $r = r_1$ liegt mit $3 \times 10^{14} m^{-3}$ in der gleichen Größenordnung wie N_v nach Auslagerung unterhalb von $390^{\circ}C$ (vergl. Abb. 14). Durch Elektronenbeugung kann gezeigt werden, daß es sich bei großen und kleinen Kristallen um t-$(Fe,Ni)_3B$ handelt. In Abb. 15c sind die Kristallradien nach abgeschlossener Kristallisation für die untersuchten Auslagerungstemperaturen aufgetragen. Entsprechend Abb. 14 stellt sich bis $T \leq 390^{\circ}C$ eine nahezu konstante Kristallgröße ein. Zwischen 460 und $550^{\circ}C$ nimmt sowohl r_1 als auch r_2 mit zunehmender Temperatur ab. Oberhalb von $550^{\circ}C$ wird nur noch das Auftreten von ungefähr gleich großen Kristallen beobachtet, deren Radien wieder über den bei $550^{\circ}C$ gemessenen Werten

für r_2 liegen. Dieser Anstieg kann nicht auf eine Kornvergröberung zurückgeführt werden: Proben, die 10 s bei 550°C + 10 s bei 590°C ausgelagert werden, zeigen die gleiche Kristallgrößenverteilung wie nach nur 10 s bei 550°C.

Wärmebehandlungen bei $T \leq 390^{\circ}C$ führen zu Gefügen, für die der in Abb. 16a dargestellte Zustand typisch ist. Die Analyse der im Schliff erscheinenden Kristallabschnitte führt zu der in Abb. 16b gezeigten Kristallgrößenverteilung, die gemäß Abschnitt 2.4 ermittelt worden ist. Im Rahmen der Meß- und Auswertegenauigkeit besitzen alle Kristalle die gleiche Größe. Auch die elektronenmikroskopische Untersuchung des in Abb. 16a dargestellten Zustandes zeigt keine kleineren Kristalle. Ähnliche Größenverteilungen stellen sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich $T \lesssim 390^{\circ}C$ ein. Dabei bleibt N_v vom Beginn bis zum Abschluß der Kristallisation konstant (Abb. 16c). Nach Auslagerung oberhalb von 460°C ist es aufgrund der dafür erforderlichen kurzen Auslagerungszeiten im Sekundenbereich nicht möglich, die Abhängigkeit von N_v von der Auslagerungszeit in teilkristallinen Proben reproduzierbar zu verfolgen.

Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung auf die Volumendichte von Kristallen ist in Abb. 17 am Beispiel von $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$-Legierungen dargestellt, die mit Radumfangsgeschwindigkeiten v von 20-50 ms^{-1} in den amorphen Zustand überführt worden sind . Bei Auslagerungstemperaturen $T \leq 390^{\circ}C$ nimmt mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit der zeit- und temperaturunabhängige Wert für N_v ab. Ähnliches gilt für die Volumendichte von Kristallen mit $r = r_1$ nach Auslagerung bei $T > 390^{\circ}C$; dagegen wird für Kristalle mit $r = r_2$ kein signifikanter Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf N_v festgestellt.

Der Einfluß der Legierungszusammensetzung auf N_v ist nur im Temperaturbereich $T \leq 390^{\circ}C$ untersucht worden Abb. 18a zeigt die Abnahme der zeit- und temperaturunabhängigen Volumendichte von t-$(Fe,Ni)_3B$-Kristallen mit zunehmendem Ni/Fe-Verhältnis y.

Der Einfluß des B-Gehaltes z auf N_v ist am Beispiel binärer Fe-B-Legierungen in Abb. 18b gezeigt. Die Volumendichte von t-Fe_3B-Kristallen nach vorangehender Primärkristallisation von α-Fe in $Fe_{86}B_{14}$ und $Fe_{84}B_{16}$ ist erheblich kleiner als in $Fe_{75}B_{25}$. Zusätzlich ist die Volumendichte eutektischer Zellen aus α-Fe + t-Fe_3B in $Fe_{80}B_{20}$ eingetragen, die noch über N_v für t-Fe_3B in $Fe_{75}B_{25}$ liegt.

b) Eutektische Kristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{80}B_{20}$

Wie bei der polymorphen Kristallisation ist auch bei der eutektischen Kristallisation die Volumendichte eutektischer Zellen aus α/γ-(Fe,Ni) + t/o-$(Fe,Ni)_3B$ unterhalb einer kritischen Temperatur unabhängig von der Auslagerungstemperatur und -zeit. In Abb. 14 und 16c ist dies beispielhaft für die eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ gezeigt. Die Temperatur, oberhalb der ein deutlicher Anstieg von N_v festgestellt wird, liegt in dieser Legierung bei 400°C. Abb. 19a, b zeigt zwei typische Gefüge nach Auslagerung unter- und oberhalb dieser Temperatur. Bei T = 380°C stellt sich im Volumen der Probe nur eine äußerst geringe Anzahl eutektischer Zellen ein ($N_v < 10^{13}$ m^{-3}; vergl. Abb. 18a); die Kristallisation erfolgt nahezu ausschließlich von der Kontaktoberfläche aus. Dabei ist N_v, wie bei der polymorphen Kristallisation, unabhängig von der Auslagerungszeit (Abb. 16c). Nach Auslagerung bei 460°C werden im Volumen zahlreiche eutektische Zellen beobachtet, deren Keimstelle nicht die Probenoberfläche ist. Durch Elektronenbeugung kann gezeigt werden, daß sowohl bei der Volumen- als auch bei der Oberflächenkristallisation die gleichen Phasen auftreten. Ob sich, wie bei der polymorphen Kristallisation, oberhalb von 400°C zwei verschiedene Größenklassen von eutektischen Zellen einstellen, kann nicht eindeutig festgestellt werden, da die Ermittlung von wahren Größenverteilungen aufgrund der unregelmäßigen Form der Zellen nicht möglich war.

Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf N_v ist mit dem bei der polymorphen Kristallisation vergleichbar. Abb. 17 zeigt für $T < 400^{\circ}C$ die Zunahme der Volumendichte eutektischer Zellen in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ mit abnehmender Radumfangsgeschwindigkeit v; Das Anlaßgefüge einer mit 12 ms^{-1} hergestellten Probe ist in Abb. 19c gezeigt. Wie bei der polymorphen besitzt auch bei der eutektischen Kristallisation das Ni/Fe-Verhältnis y bei $T \leq 400^{\circ}C$ entscheidenden Einfluß auf N_v (Abb. 18a). Sowohl für eutektische Zellen aus α/γ-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ als auch α/γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ nimmt N_v bei $y \approx 0,5$ die geringsten Werte an.

c) Primärkristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{82-86}B_{18-14}$

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 320-400°C nimmt die Volumendichte von α- bzw. γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen mit der Auslagerungszeit zu. Wie Abb. 20 am Beispiel von γ-(Fe,Ni)-Kristallen in $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$ und $Fe_{41}Ni_{41}B_{18}$ zeigt, nähert sich N_v nach dem anfänglichen Anstieg einem Sättigungswert, dessen Größe von der Auslagerungstemperatur und vom B-Gehalt abhängt. Neben der Auslagerungszeit und -temperatur wird N_v in einer angelassenen Probe zusätzlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung bestimmt. Abb. 17 zeigt am Beispiel von gleichzeitig ausgelagerten $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$-Legierungen, daß sich in schneller abgekühlten Gläsern weniger Primärkristalle bilden als in langsamer abgekühlten. Wie bei der polymorphen und eutektischen Kristallisation hängt auch bei der Primärkristallisation N_v von gleichzeitig ausgelagerten Proben von deren Ni/Fe-Verhältnis ab. Minimale Werte für N_v werden bei $y \approx 0,3$ gefunden.

3.3.2 Oberflächenkeimbildung

Der Einfluß von Wärmebehandlungen, Abkühlungsgeschwindigkeiten bei der Herstellung und Oberflächenbehandlungen vor der Auslagerung auf die bei der Kristallisation entstehende Anzahl von eutektischen Zellen an den Probenoberflächen (Oberflächen-

dichte N_o) ist am Beispiel der eutektischen Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + σ-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ und $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$ untersucht worden.

Abb. 21a zeigt N_o für beide Legierungen in teilkristallisierten Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit t bei T = 310 und 350°C. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist N_o von T und t unabhängig. Dies entspricht dem Verhalten der Volumendichte N_v im vergleichbaren Temperaturbereich. Für beide Legierungen ist N_o auf der freien Oberfläche erheblich niedriger als auf der Kontaktoberfläche.

Abb. 21b zeigt den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung auf N_o: Wie im Volumen werden auch auf der freien Oberfläche weniger eutektische Zellen in den schneller abgekühlten Legierungen beobachtet. Dagegen zeigt die Kontaktseite einen Anstieg von N_o mit zunehmender Radumfangsgeschwindigkeit v.

Der Einfluß von Oberflächenbehandlungen auf die Oberflächenkristallisation ist in Abb. 22a - h qualitativ am Beispiel von $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ gezeigt: Abb. 22a zeigt zum Vergleich den Querschliff einer im Gußzustand ausgelagerten Probe, die durch bevorzugte Oberflächenkristallisation von der Kontaktoberfläche aus gekennzeichnet ist. Abb. 22b zeigt eine Probe nach der gleichen Wärmebehandlung, deren Dicke vor der Auslagerung durch elektrolytisches Polieren um ca. 5 µm reduziert worden ist: Von beiden Oberflächen wird die Ausbildung einer Kristallisationsfront beobachtet, deren Regelmäßigkeit auf eine hohe Keimdichte an den Oberflächen schließen läßt. Proben, die durch ein modifiziertes Schmelzspinnverfahren (Planar Casting +)) hergestellt werden, zeigen im Gußzustand keine bevorzugte Oberflächenkristallisation (Abb. 22c). Elektrolytisches Polieren vor der Wärmebehandlung führt ebenfalls zur Ausbildung von Kristallisationsfronten an beiden Oberflächen (Abb. 22d).

+) Die mit dieser Methode [111] hergestellten $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$-Proben wurden von der Vakuumschmelze Hanau zur Verfügung gestellt.

Werden Proben nach dem elektrolytischen Polieren einer 30-stündigen Ionenätzbehandlung unterzogen, tritt beim Anlassen nahezu keine Oberflächenkristallisation mehr auf (Abb. 22e). Ähnliche Ergebnisse lassen sich durch chemisches Ätzen mit konzentrierter KOH erzielen. Werden dagegen ionengeätzte Proben unter strömendem O_2 ausgelagert, tritt wieder an einigen Stellen Oberflächenkristallisation auf (Abb. 22f).

Bedampft man elektrolytisch polierte Proben vor der Wärmebehandlung mit Fe, wird die durch das Polieren begünstigte Oberflächenkristallisation erneut verhindert (Abb. 22g). Dagegen werden durch Ionenätzen gegen Kristallisation stabilisierte Oberflächen durch Bedampfen oder chemisches Beschichten mit Ni wieder destabilisiert (Abb. 22h). Eine ähnliche Destabilisierung wird auch nach Beschichten mit Cu beobachtet. Proben, die direkt im Gußzustand mit Fe oder Ni beschichtet werden, zeigen kein dem Gußzustand gegenüber verändertes Kristallisationsverhalten an den Oberflächen.

Die in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ auftretende Oberflächenkristallisation von γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen kann ebenfalls durch elektrolytisches Polieren oder Ionenätzen beeinflußt werden. Dabei wird die Anzahl der sich bei der Kristallisation bildenden Kristalle durch Polieren gegenüber dem Gußzustand reduziert und durch Ionenätzen erhöht.

3.3.3 Kristallwachstum

a) Polymorphe Kristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{75}B_{25}$

In allen untersuchten Legierungen ist die Wachstumsgeschwindigkeit während der polymorphen Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ bzw. o-$(Fe,Ni)_3B$ während isothermer Auslagerung über der Auslagerungszeit konstant. In Abb. 23a ist für zwei Legierungen die Zunahme der jeweils größten gemessenen Kristallhalbmesser über der Auslagerungszeit aufgetragen: Am Beispiel der polymorphen Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ ist zu er-

kennen, daß im untersuchten Temperaturbereich von 360-460°C das Kristallwachstum mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt. Die Extrapolation der Geraden zu r = 0 deutet darauf hin, daß das Wachstum ohne auflösbare Inkubationszeit zu Beginn der Auslagerung einsetzt. Dasselbe gilt für die polymorphe Kristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{55}Ni_{20}B_{25}$; zum Vergleich sind auch die Kristallhalbmesser des t-$(Fe,Ni)_3B$ eingetragen, das in dieser Legierung gleichzeitig auftritt und wesentlich geringere Wachstumsgeschwindigkeiten besitzt.

Im untersuchten Temperaturbereich läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeiten durch einen Arrheniusansatz gemäß Gleichung (7) beschreiben. Abb. 23b zeigt dies für das Wachstum von t-Fe_3B in $Fe_{75}B_{25}$ und $Fe_{86}B_{14}$ (nach der Primärkristallisation von α-Fe). Die Wachstumsgeschwindigkeit des Borids ist in beiden Legierungen ungefähr gleich groß. Abb. 23b zeigt ferner am Beispiel von zwei ternären Legierungen den Einfluß der Auslagerungstemperatur auf die Wachstumsgeschwindigkeit von t- und o-$(Fe,Ni)_3B$.

Sowohl die Aktivierungsenergien für Wachstum Q_w als auch die Vorfaktoren u_o sind von der Legierungszusammensetzung abhängig (Abb. 23b, 24). Q_w steigt beim Übergang von den binären auf die ternären Legierungen von ca. 200 auf ca. 290-300 $kJMol^{-1}$ an und bleibt dann innerhalb der ternären Legierungen im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Auch u_o steigt beim Übergang von binären zu ternären Legierungen um mehrere Größenordnungen an. Innerhalb der ternären Legierungen nimmt u_o sowohl für t- als auch für o-$(Fe,Ni)_3B$ bei $y \approx 0{,}3$ die geringsten Werte an. Dabei liegt u_o der tetragonalen Modifikation deutlich unter dem der orthorhombischen.

b) Eutektische Kristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{80}B_{20}$

Wie bei der polymorphen Kristallisation ist auch bei der eutektischen Kristallisation die Wachstumsgeschwindigkeit von eutektischen Zellen aus α/γ-(Fe,Ni) + t/o-$(Fe,Ni)_3B$ über der Auslagerungszeit konstant (Abb. 25a). Die Wachstumsgeschwindigkeiten

für Volumen- und Oberflächenkristallisation in $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$ zeigen nur geringfügige Unterschiede; dabei sind die erhöhten Werte für Oberflächenkristallisation im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß dort die tatsächlich auftretenden maximalen Zellgrößen gemessen werden, während im Volumen nur zufällige Schnitte durch Zellen im Schliffbild sichtbar werden.

Im untersuchten Temperaturbereich von 310-390°C läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit eutektischer Zellen ebenfalls durch einen Arrheniusansatz beschreiben (Abb. 25b). Die Aktivierungsenergien Q_w und die Vorfaktoren u_o zeigen das gleiche Verhalten wie bei der polymorphen Kristallisation: Beide Größen steigen beim Übergang von binären zu ternären Legierungen an; u_o ist vom Ni/Fe-Verhältnis abhängig und besitzt ein Minimum bei $y \approx 0{,}4$ (Abb. 24). Die Vorfaktoren sind bei gleichem Ni/Fe-Verhältnis für die eutektische Kristallisation um mehrere Größenordnungen kleiner als für die polymorphe Kristallisation.

c) Primärkristallisation in $(Fe_{1-y}Ni_y)_{82-86}B_{18-14}$

α- und γ-(Fe,Ni)-Primärkristalle zeigen während isothermer Auslagerung im untersuchten Temperaturbereich von 320-400°C verzögertes Wachstum. Abb. 26 zeigt dies am Beispiel von γ-(Fe,Ni) in $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$ und $Fe_{41}Ni_{41}B_{18}$. In einem frühen Wachstumsstadium nimmt der Kristallradius proportional zur Wurzel der Auslagerungszeit zu. Nach Erreichen einer kritischen Größe, die von der jeweiligen Auslagerungstemperatur abhängt, nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit noch weiter ab. Die anfängliche Steigung $dr/d\sqrt{t}$ nimmt mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu.

4. DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

4.1 Kristallisationsreaktionen

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Kristallisation von Fe-Ni-B-Gläsern über polymorphe, eutektische und primäre Kristallisationsreaktionen erfolgt. In Analogie zu der Kristallisation von amorphen Halbleitern [71, 72] läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit ihres Auftretens übersichtlich anhand von Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagrammen diskutieren [112] (Abb. 27, 28). Quantitative Angaben über die Freien Enthalpien sind dabei aufgrund des Fehlens von thermodynamischen Daten nicht möglich. Allerdings können dem Zustandsdiagramm Informationen über Extremwerte der stabilen Phasen wie z.B. maximale Löslichkeiten entnommen werden.

In Abb. 27 ist hypothetisch die Freie Enthalpie der amorphen Phase sowie der kristallinen Phasen α/γ-(Fe,Ni), $(Fe,Ni)_{23}B_6$, t/o-$(Fe,Ni)_3B$ und $(Fe,Ni)_2B$ in Abhängigkeit vom B-Gehalt dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich $300^oC \leq T \leq 600^oC$ wird kein Hinweis auf eine Entmischung in zwei amorphe Phasen gefunden, wie sie von Piller et al. [80] für $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ vorgeschlagen wird. Es wird daher die amorphe Phase als reguläre Lösung ohne Mischungslücke im untersuchten Konzentrationsbereich betrachtet. Wie in den binären Randsystemen Fe-B [113] und Ni-B [114] zeichnen sich auch im ternären System die Boride durch eng begrenzte Homogenitätsbereiche bezüglich der B-Konzentration aus (vergl. Abb. 6). Während die B-Löslichkeit in α- und γ-(Fe,Ni)-Mischkristallen nach dem Zustandsdiagramm [106] extrem gering ist, wird von Ray et al. [115] eine B-Löslichkeit von bis zu 12 At.-% in α-Fe nach schnellem Abschrecken gefunden.

Das Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagramm in Abb. 28 zeigt, in welcher Weise die Stabilität der genannten Phasen vom Ni/Fe-Verhältnis y abhängt. Während $(Fe,Ni)_2B$ als stabile Phase über den ganzen Fe/Ni-Bereich vorliegt,besitzt das orthorhombische $(Fe,Ni)_3B$ nur eine begrenzte Löslichkeit für Fe [106, 108]. Die in schnell abgeschreckten kristallinen Fe-B-Legierungen beobachtete metastabile orthorhombische Fe_3B-Phase [109, 110] wird beim Anlassen der untersuchten Gläser nicht gefunden. Stattdessen tritt in Fe-reichen Legierungen ($y \leq 0{,}4$) die metastabile

tetragonale $(Fe,Ni)_3B$-Phase auf, die bereits früher bei der Kristallisation von $Fe_{80}B_{20}$ (y = 0) [76] und $Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$ (y = 0,38) [75] gefunden wurde.

Über die Existenz einer kfz-Phase der Zusammensetzung $Fe_3Ni_{20}B_6$ (y = 0,87) bzw. $Fe_{4,5}Ni_{18,5}B_6$ (y = 0,8) wird von Stadelmaier et al. [106]bzw. Ayel et al. [107] berichtet. $Fe_{23}B_6$ und $Ni_{23}B_6$ werden als metastabile Phasen in schnell abgekühlten Fe-B-[109] bzw. Ni-B- [116] Legierungen gefunden. Die beobachtete polymorphe Kristallisation einer Phase mit dieser Struktur in $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$ (y = 0,63) und $Fe_{20}Ni_{60}B_{20}$ (y = 0,75) deutet auf eine zumindest metastabile Erweiterung des von Stadelmaier und Ayel angegebenen Existenzbereiches der $(Fe,Ni)_{23}B_6$-Phase hin.

Nach dem stabilen Zustandsdiagramm [114] erstreckt sich das Zweiphasengebiet für α- + γ-(Fe,Ni) bei 400°C über einen Bereich von 5-40 At.-% Ni (y = 0,05 - 0,4). Der beobachtete Übergang von der α- zur γ-(Fe,Ni)-Modifikation bei y ≈ 0,3 ist mit dem Zustandsdiagramm vereinbar.

Aus den dargestellten Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagrammen läßt sich ableiten, welche Kristallisationsreaktionen bei einer bestimmten Legierungszusammensetzung möglich sind. Die beobachteten Reaktionen lassen sich in übersichtlicher Weise einordnen, und es können Aussagen darüber gemacht werden, ob durch Konzentrationsveränderungen die treibende Kraft für eine Reaktion zu- oder abnimmt. Die Begründung dafür, warum von mehreren möglichen eine bestimmte Reaktion auftritt, kann allerdings erst durch die Analyse der Keimbildungs- und Wachstumskinetik der Kristallisationsreaktionen gegeben werden.

4.2 Keimbildung

Die Untersuchung der Kristallverteilung hat gezeigt, daß die Keimbildung für polymorphe, eutektische und primäre Kristallisation sowohl im Volumen als auch an den Oberflächen der Proben erfolgen kann. Dabei ist die Anzahl der entstehenden Kristalle bzw. eutektischen Zellen nicht nur von der Legierungszusammensetzung und der Wärmebehandlung, sondern auch von den Abkühlungsbedingungen bei der Herstellung abhängig. Um dieses

Verhalten zu erklären, wird das nachfolgende Modell [117, 118] vorgeschlagen und anschließend anhand der Versuchsergebnisse diskutiert.

Bei der Kristallisation von Fe-Ni-B-Gläsern überlagern sich zwei verschiedene Mechanismen: 1. Wachstum von Keimen, die bereits während des Abschreckens der Schmelze entstanden sind und 2. thermisch aktivierte Keimbildung im Glas. Welchen Beitrag jeder Mechanismus leistet, hängt von der kristallisierenden Phase und der Auslagerungstemperatur ab.

Die Keimbildung von t- bzw. o-$(Fe,Ni)_3B$ stellt sowohl für die polymorphe Kristallisation dieser Phase als auch für die eutektische Kristallisation in α- bzw. γ-(Fe,Ni) + t- bzw. o-$(Fe,Ni)_3B$ den Ausgangspunkt dar. Bei hohen Auslagerungstemperaturen wird diese Phase thermisch aktiviert mit hohen Keimbildungsraten gebildet. Die Reduzierung der Keimbildungsraten mit abnehmender Temperatur sowie das Auftreten temperaturabhängiger Inkubationszeiten führt dazu, daß bei tiefen Temperaturen thermisch aktivierte Keimbildung nicht mehr beobachtet werden kann: Das ohne Inkubationszeit einsetzende Wachstum eingeschreckter Keime bestimmt dominierend die Kristallisationskinetik. Die Anzahl der dabei wirksamen eingeschreckten Keime ist nicht signifikant von der Auslagerungstemperatur oder -zeit abhängig. Sie wird von der Legierungszusammensetzung und den Abkühlungsbedingungen bei der Herstellung des Glases bestimmt.

Thermisch aktivierte Keimbildung von α- bzw. γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen im Glas erfolgt im gesamten untersuchten Temperaturbereich ohne nachweisbare Inkubationszeiten. Auch hier wird die thermisch aktivierte Keimbildung durch das Wachstum eingeschreckter Keime überlagert; es wird jedoch nicht zum dominierenden Mechanismus.

Wie in den nachfolgenden Abschnitten gezeigt wird, lassen sich unter Zugrundelegung dieser Modellvorstellung nahezu alle gemachten Beobachtungen widerspruchsfrei verstehen.

4.2.1 Polymorphe und eutektische Kristallisation
Volumenkeimbildung des t/o-$(Fe,Ni)_3B$

a) Eingeschreckte Keime

Die durchgeführte Untersuchung hat gezeigt, daß bei Auslagerung unterhalb von 400°C die Anzahl der entstehenden Kristalle bzw. eutektischen Zellen unabhängig von der Auslagerungstemperatur und -zeit ist. Dies deutet auf eine festgelegte Anzahl von Keimstellen hin. Weder die licht- noch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen geben Aufschluß über die Natur dieser Keimstellen. Die reproduzierbare Abhängigkeit der Volumendichte von Kristallen N_v von der Legierungszusammensetzung und den Abkühlungsbedingungen bei der Herstellung läßt Einschlüsse, wie z.B. Oxidteilchen, als heterogene Keimstellen unwahrscheinlich erscheinen. Auch "Defekte" in der Glasstruktur lassen sich als Keimstellen weitgehend ausschließen, da angenommen werden kann, daß sie bereits vor Kristallisationsbeginn ausheilen [117].

Geht man dagegen von der Annahme aus, daß bereits nach dem Abschrecken im Glas wachstumsfähige $(Fe,Ni)_3B$-Keime vorliegen, gelingt eine widerspruchsfreie Deutung der Versuchsergebnisse. Dabei wird angenommen, daß sich beim Abkühlen der Schmelze mit einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit $\dot{T}_1$ (Abb. 29a) eine Embryonenverteilung aufbaut, wie sie schematisch in Abb. 29b dargestellt ist. Diese Verteilung wird in der unterkühlten Schmelze eingefroren, bevor der größte Embryo ($r = r_{max1}$) die entsprechende kritische Keimgröße r_c erreicht hat. Beim isothermen Anlassen des Glases bei einer Temperatur T_A ist r_{cA} aufgrund der hohen Unterkühlung $\Delta T = T_s - T_A$ so klein, daß der mit N_{n1} bezeichnete Anteil der eingefrorenen Fluktuationen mit $r_{cA} \leq r \leq r_{max1}$ wachstumsfähig ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß die beim Abkühlen entstandenen Fluktuationen die Kristallstruktur des beim Anlassen kristallisierenden Borids approximieren. Wenn keine zusätzliche thermisch aktivierte Keimbildung im Glas auftritt, ist N_{n1} mit der gemessenen Volumendichte der Boridkristalle N_v korrelierbar. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur von T_A auf T_B führt infolge der größeren kritischen Keimgröße r_{cB} zu einer Reduzierung der Anzahl der wachstumsfähigen Keime um ΔN_n.

Wird die Schmelze mit $\dot{T}_2 < \dot{T}_1$ abgekühlt (Abb. 29a), kann sich eine zu höheren Werten verschobene Embryonenverteilung gemäß Abb. 29b einstellen und zu einer größeren Anzahl wachstumsfähiger Keime beim Anlassen des Glases führen. Dies ist mit der Beobachtung konsistent, daß die Anzahl der beim Anlassen gebildeten Kristalle mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Probenherstellung zunimmt (Abb. 17). Es erklärt auch das Auftreten von kristallfreien Säumen unter der Kontaktoberfläche der Proben (Abb. 11, 12), das die erhöhte Abkühlungsgeschwindigkeit infolge des Substratkontaktes wiederspiegelt. Bei noch kleinerer Abkühlungsgeschwindigkeit $\dot{T}_3 < \dot{T}_2$ setzt entsprechend Abb. 29a Keimbildung bereits beim Abschrecken der Schmelze ein. Steht dabei für das Wachstum der Kristalle so wenig Zeit zur Verfügung, daß ihre Größe nur geringfügig über der der mit $\dot{T}_2$ eingefrorenen Fluktuationen liegt, sollten sich eingefrorene Kristalle in ähnlicher Weise wie eingefrorene Embryonen auf das Anlaßverhalten auswirken. Beide werden im folgenden gemeinsam unter dem Begriff "eingeschreckte Keime" diskutiert.

Die Abschätzung der kritischen Keimgröße r_c (Anhang A1) ergibt im Temperaturbereich von 300-400°C für die untersuchten Legierungen Werte von $\leq 10^{-9}$ m. Damit können zwar eingeschreckte Keime mit $r \geq r_c$ durchaus um eine Größenordnung über dem Auflösungsvermögen des TEM liegen; ihr Auffinden kann jedoch bei einer Volumendichte von $< 10^{18}$ m^{-3}, wie sie sich aus der gemessenen Volumendichte von Kristallen ergibt (Abb. 18), nicht erwartet werden. R_c liegt bei T = 400°C bereits in der Größenordnung der Elementarzelle des t- oder o-$(Fe,Ni)_3B$ (Anhang A1). Damit ist der kleinste mögliche Wert von r_c erreicht und keine weitere Reduzierung mit abnehmender Temperatur möglich. Dies erklärt, daß unterhalb von 400°C keine signifikante Variation der Volumendichte von Kristallen beobachtet wird (Abb. 14). Auch sollte die Größenverteilung der eingeschreckten Keime im nm-Bereich keine nachweisbare Auswirkung auf die Größenverteilung von Kristallen besitzen, die durch die Anlaßbehandlung eine Größe im µm-Bereich erreicht haben. Dies wird durch die Beobachtung von diskreten Größenverteilungen (Abb. 16b) bestätigt.

Die primäre Bildung der o-$(Fe,Ni)_3B$-Phase beim Abschrecken von Ni-reichen $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$-Schmelzen als Vorstufe zur eutektischen Kristallisation in γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ ist nach dem stabilen Zustandsdiagramm (Abb. 3) zu erwarten. Entsprechendes kann für die Bildung des t-$(Fe,Ni)_3B$ in Fe-reichen $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$-Schmelzen gelten: Für binäre Fe-B-Legierungen wird die Lage des metastabilen Eutektikums zwischen α-Fe und t-Fe_3B zu $Fe_{91}B_9$ angegeben [109]. Primärkristalle aus t-Fe_3B werden auch in $Fe_{80}B_{20}$-Proben gefunden, die aus der Schmelze direkt in einen teilkristallinen festen Zustand abgeschreckt werden [119].

In Legierungen mit B-Gehalten < 20 At.-% wird die Kristallisation von t/o-$(Fe,Ni)_3B$ beim Anlassen nur als zweite Stufe nach der Primärkristallisation von α/γ-(Fe,Ni) beobachtet. Die bei allen Temperaturen gleichbleibend geringe Anzahl von Boridkristallen schließt thermisch aktivierte Keimbildung, z.B. heterogen an Primärkristallen, weitgehend aus. Stattdessen kann angenommen werden, daß auch die polymorphe und eutektische Kristallisation nach einer Metallprimärkristallisation von wenigen eingeschreckten Boridkeimen ausgeht. Die abnehmende Anzahl von Boridkristallen mit abnehmendem B-Gehalt der Legierung (Abb. 18b) kann dann in einfacher Weise auf die Reduzierung der treibenden Kraft für die Bildung von Boridkeimen beim Abschrecken der Schmelze zurückgeführt werden. Die nicht nur in binären, sondern auch in ternären Legierungen beobachtete Abnahme der Anzahl von Boridkristallen beim Übergang von $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$ auf $(Fe,Ni)_{75}B_{25}$ (Abb. 18a, b) ist jedoch unerwartet, da bei 25 At.-% B die treibende Kraft für die Bildung des t/o-$(Fe,Ni)_3B$ maximal sein sollte (vergl. Abb. 27). Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

Die Abhängigkeit der Volumendichte N_v vom Ni/Fe-Verhältnis der untersuchten Legierungen (Abb. 18a) läßt sich dagegen befriedigend als Konsequenz der Konzentrationsabhängigkeit der treibenden Kraft deuten. Dazu wird angenommen, daß das Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagramm aus Abb. 28 in ähnlicher Weise auch in dem Temperaturbereich Gültigkeit besitzt, in dem die Keimbildung des t/o-$(Fe,Ni)_3B$ beim Abschrecken der Schmelze erfolgt: Sowohl für primäre als auch für polymorphe Kristallisation des Borids ist die treibende Kraft im Übergangsbereich von der

tetragonalen zur orthorhombischen Modifikation am geringsten. Daraus resultiert eine kleinere Anzahl von eingeschreckten Keimen und damit das beobachtete Minimum von N_v in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ (y = 0,5) und $Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$ (y = 0,5).

Der vorangehende Abschnitt hat gezeigt, daß sich das Anlaßverhalten der untersuchten polymorph und eutektisch kristallisierenden Legierungen unterhalb von 400°C befriedigend unter der Annahme erklären läßt, daß die Kristallisation ausschließlich durch das Wachstum von eingeschreckten t/o-$(Fe,Ni)_3B$-Keimen erfolgt. In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von Greer [120] wurde aus einer sorgfältigen DTA-Analyse der Kristallisationskinetik von $Fe_{80}B_{20}$ ein Avrami-Exponent von n = 3 ermittelt. Daraus wurde ebenfalls auf das Wachstum von eingeschreckten Keimen ohne Bildung neuer Keime geschlossen. Die Anzahl der eingeschreckten Keime wird zu 10^{18} m^{-3} angenommen, was gut mit den in der vorliegenden Untersuchung ermittelten Werten für diese Legierung übereinstimmt: Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit beträgt N_v für $Fe_{80}B_{20}$ 5×10^{17} - 10^{18} m^{-3}. Auch die Ergebnisse einer Reihe weiterer Untersuchungen an Fe-Ni-B-Gläsern, die bisher ungeklärte Einflüsse der Legierungszusammensetzung oder der Herstellungsbedingungen auf die Kristallisationskinetik aufzeigen [48, 63, 64, 121, 122], können unter der Annahme eingeschreckter Keime weitgehend verstanden werden.

In einer neueren Untersuchung weist Piller et al. [80] auf die Existenz von borreichen, beim Abschrecken der Schmelze entstandenen Clustern in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$-Gläsern hin. Die mittlere B-Konzentration der Cluster wird zu 25 At.-% angegeben. Ob diese B-angereicherten Zonen, deren Größe im nm-Bereich liegen soll, mit den vermuteten eingeschreckten Keimen identisch sind, ist unklar. Die angegebene Volumendichte der Cluster liegt mit 10^{24} m^{-3} weit über dem Wert von $\simeq 10^{12}$ m^{-3}, der aus der vorliegenden Untersuchung als Volumendichte eingeschreckter Keime in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ abgeschätzt wird. Da dieser Wert allerdings nur die Anzahl der jeweils wachstumsfähigen Keime wiederspiegelt, kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine weitaus höhere Anzahl von kleineren Fluktuationen mit $(Fe,Ni)_3B$-Zusammensetzung im Glas vorliegt.

b) Thermisch aktivierte Keimbildung

Bei Auslagerungstemperaturen T $> 400^{o}C$ weicht die bei der Kristallisation entstehende Anzahl von Kristallen bzw. eutektischen Zellen von den konstanten Werten der tieferen Temperaturen ab (Abb. 14). Der Anstieg der Volumendichte N_v mit zunehmender Temperatur läßt sich unter der Annahme deuten, daß zusätzlich zum Wachstum eingeschreckter Keime thermisch aktivierte Keimbildung im Glas auftritt. Da in dem betrachteten Temperaturbereich die reproduzierbare Einstellung teilkristalliner Gefüge aufgrund der erforderlichen kurzen Auslagerungszeit nicht möglich ist, wird die Abschätzung der Keimbildungskinetik am Beispiel der polymorphen Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ aus vollständig kristallisierten Gefügen vorgenommen.

Die in Abb. 15a, b dargestellte Kristallgrößenverteilung nach Auslagerung bei T = $550^{o}C$ läßt sich wie folgt interpretieren: Die großen Kristalle (r_1) entstammen eingeschreckten Keimen, deren Wachstum mit Auslagerungsbeginn einsetzt. Die zahlreichen kleinen Kristalle, deren größter Halbmesser $r_2 < r_1$ ist, entstehen durch thermisch aktivierte Keimbildung im Glas, deren Beginn gemäß Abschnitt 1.2.3, Gleichung (4), um eine Zeit t_o verzögert ist. Werden unter der Voraussetzung der weiteren Gültigkeit des Arrheniusansatzes die Wachstumsgeschwindigkeiten aus Abb. 23b in den betrachteten Temperaturbereich extrapoliert, kann t_o aus der Größendifferenz $\Delta r = r_1 - r_2$ abgeschätzt werden. Nimmt man für die Keimbildungsrate I (t) eine Zeitabhängigkeit gemäß Abb. 2b bzw. Gleichung (4) an, so lassen sich nach Kashchiev [92] aus den gemessenen Werten für t_o und N_v die Inkubationszeit τ und die stationäre Keimbildungsrate I_∞ abschätzen. Die Ermittlung dieser Größen ist in Anhang A2 dargestellt. In Abb. 30, 31 sind τ und I_∞ in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur angegeben.

Im Temperaturbereich von 460-$550^{o}C$ wird ein linearer Zusammenhang zwischen ln τ und der reziproken Temperatur beobachtet. Die Extrapolation dieser Funktion zu tieferen Temperaturen gibt eine mögliche Erklärung dafür, daß in diesem Temperaturbereich Kristallisation durch thermisch aktivierte Keimbildung nicht mehr beobachtet wird: Als extrapolierte Inkubationszeit ergibt sich

z.B. für T = 390°C ein τ von 10^5 s. Nach dieser Zeit ist die Kristallisation durch das Wachstum eingeschreckter Keime jedoch auch in der am schnellsten abgekühlten Legierung ($v = 50\ ms^{-1}$) bereits abgeschlossen.

Das Auftreten von Inkubationszeiten kann in der Weise gedeutet werden, daß die gemäß Abb. 29b beim Abkühlen der Schmelze eingefrorene Embryonenverteilung noch nicht die Voraussetzung für das Auftreten konstanter Keimbildungsraten liefert und daß der Aufbau einer geeigneten Verteilung Zeit erfordert. Dabei kann die Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit sowohl die Temperaturabhängigkeit der dafür erforderlichen Diffusionsvorgänge als auch die der geforderten Verteilung wiederspiegeln.

Bisher ist thermisch aktivierte Keimbildung bei der Kristallisation metallischer Gläser nur in wenigen neueren Untersuchungen in $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ mit mikroskopischen Methoden gefunden und quantitativ analysiert worden [123-126]. Dies ist in dieser Legierung auch bei Temperaturen $T < 400°C$ möglich, weil die Anzahl eingeschreckter Keime, wie in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, mit $\simeq 10^{12}\ m^{-3}$ sehr gering ist [125]. Gleichzeitig liegen die Wachstumsgeschwindigkeiten der eutektischen Kristallisationsreaktion noch erheblich unter denen in der $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$-Legierung [123, 125]. Es werden Keimbildungsraten zwischen $10^{12}\ m^{-3}s^{-1}$ bei 360°C und $10^{18} m^{-3}s^{-1}$ bei 500°C angegeben [123]. Ebenfalls wird über das Auftreten von Inkubationszeiten berichtet, die zwischen 2×10^4 s bei 360°C und 0,2 s bei 500°C betragen [123, 124].

Unter der Voraussetzung, daß sich die beobachtete Temperaturabhängigkeit der stationären Keimbildungsrate I_∞ (Abb. 31) mit einem Ansatz gemäß Gleichung (1) beschreiben läßt, ergibt sich für $460°C \leq T \leq 550°C$ ein Exponent ($L\Delta G_n + Q_n$) in der Größenordnung von 1000 $kJMol^{-1}$ und ein Vorfaktor I_0 in der Größenordnung von $10^{90}\ m^{-3}s^{-1}$. Dabei kann unter Berücksichtigung möglicher Ungenauigkeiten bei der Extrapolation von u bzw. bei der Bestimmung von N_v, τ und I_∞ der größtmögliche Fehler bei der Berechnung von ($L\Delta G_n + Q_n$) zu $\pm$ 350 $kJMol^{-1}$ abgeschätzt werden. In gleicher Weise läßt sich für I_0 eine maximale Abweichung von $10^{\pm 25}\ m^{-3}s^{-1}$ angeben. Damit besitzen Vorfaktor und Exponent auch an der unteren Grenze ihres Streubereichs noch im Vergleich zu anderen Festkörperreaktionen [84] extrem hohe Werte. Dies legt

die Vermutung nahe, daß es sich dabei nur um scheinbare Größen handelt. Ähnlich hohe scheinbare Aktivierungsenergien werden auch in anderen metallischen Gläsern beobachtet: Chen et al. [97] gibt als scheinbare Aktivierungsenergie für Diffusion in einem Pd-Cu-Si-Glas oberhalb der Glasübergangstemperatur 700 $kJMol^{-1}$ an; nach Tiwari et al. beträgt die Aktivierungsenergie für Keimbildung in einem Fe-Ni-P-B-Glas 740 $kJMol^{-1}$ [126]. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann bisher nicht gegeben werden.

4.2.2 Primärkristallisation / Volumenkeimbildung des α/γ-(Fe,Ni)

Im Gegensatz zu den besprochenen polymorphen und eutektischen Kristallisationsreaktionen ist die Primärkristallisation des α/γ-(Fe,Ni) auch bei Temperaturen unterhalb 400°C durch die Zunahme der Anzahl von Kristallen mit der Auslagerungszeit gekennzeichnet (Abb. 20). Dies deutet darauf hin, daß bereits in diesem Temperaturbereich thermisch aktivierte Keimbildung wirksam werden kann. Aus Kristallverteilungen und der Extrapolation der Wachstumsgeschwindigkeit zu t = 0 (Abb. 26) läßt sich abschätzen, daß dabei keine nachweisbaren Inkubationszeiten auftreten.

Im Gegensatz zu der polymorphen und eutektischen Kristallisation erweist sich die quantitative Analyse des Keimbildungsverhaltens bei der Primärkristallisation als schwierig. Die gemessene Abhängigkeit der Primärkristalldichte N_V von der Auslagerungszeit t (Abb. 20) deutet bereits in frühen Kristallisationsstadien auf mit der Zeit abnehmende Keimbildungsraten hin. Dies kann auf die zunehmende B-Anreicherung der Matrix zurückgeführt werden. Damit lassen sich zwar aus der anfänglichen Zunahme von N_V mit t momentane Keimbildungsraten abschätzen; es kann jedoch aus der durchgeführten Untersuchung nicht entschieden werden, ob es sich dabei um stationäre oder zeitabhängige Keimbildungsraten handelt. Für frühe Kristallisationsstadien ergeben sich z.B. in $Fe_{41}Ni_{41}B_{18}$ Keimbildungsraten von $\approx 10^{16}\ m^{-3}s^{-1}$ bei 360°C oder $\approx 10^{19} m^{-3}s^{-1}$ bei 400°C. Thermisch aktivierte Keimbildung mit derartigen Keimbildungsraten wird z.B. für die t-$(Fe,Ni)_3B$-Phase in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ erst bei sehr viel höheren Temperaturen beobachtet (Abb. 31). Dieser Unterschied läßt sich auf die im Vergleich zu dem Borid

kleinere und einfacher aufgebaute Elementarzelle des α/γ-(Fe,Ni) zurückführen, die zu ihrer Entstehung nur wenige Atomsprünge erfordert.

Wie bei der polymorphen und eutektischen Kristallisation wird auch in primär kristallisierenden Legierungen nach gleichzeitiger Auslagerung die höchste Volumendichte von Kristallen in den Proben festgestellt, die mit der geringsten Abkühlungsgeschwindigkeit hergestellt worden sind (Abb. 17). Dies kann ebenfalls durch das Vorhandensein von eingeschreckten Keimen im Glas erklärt werden, deren Wachstum jedoch im gesamten untersuchten Temperaturbereich durch thermisch aktivierte Keimbildung überlagert wird. Allerdings fehlt bisher zur Bestätigung dieser Annahme ein systematischer Vergleich der stationären Keimbildungsraten in unterschiedlich abgekühlten Proben. Dieser kann nur an noch früheren Kristallisationsstadien als in der vorliegenden Arbeit untersucht erfolgen.

Die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Volumendichte N_V von Primärkristallen läßt sich in ähnlicher Weise deuten wie bei der polymorphen und eutektischen Kristallisation: Sowohl die Abnahme von N_V mit zunehmendem B-Gehalt der Legierung als auch das Minimum bei der α/γ-(Fe,Ni)-Übergangszusammensetzung kann auf die Konzentrationsabhängigkeit der treibenden Kraft sowohl für die Bildung eingeschreckter Keime als auch für die thermisch aktivierte Keimbildung zurückgeführt werden (vergl. Abb. 27, 28).

4.2.3 Oberflächenkeimbildung

a) Gußzustand

Die zeit- und temperaturunabhängige Anzahl N_O eutektischer Zellen aus γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ auf den Oberflächen von $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$ sowie die Abnahme von N_O mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit (Abb. 21a, b) läßt sich ebenfalls auf Kristallisation durch eingeschreckte Keime zurückführen. Infolge der Reduzierung des Grenzflächenenergieterms in Gleichung (2) werden beim Abschrecken Embryonen bevorzugt an der Oberfläche der unterkühlten Schmelze gebildet und eingefroren. Dies führt zu einer gegenüber dem Volumen erhöhten Kristallanzahl (Abb. 13). Wie im Volumen kann

auch an den Oberflächen infolge hoher Inkubationszeiten keine thermisch aktivierte Keimbildung beobachtet werden.

Im Gegensatz zur freien Oberfläche wird auf der Kontaktoberfläche eine unregelmäßige Zellenverteilung beobachtet, die mit der herstellungsbedingten Oberflächentopographie korrelierbar ist (Abb. 13a). Sie läßt sich auf eine inhomogene Gasgrenzschicht zurückführen, die sich immer bei der Glasherstellung zwischen Schmelze und Substrat ausbildet [127]. Entsteht bei der Erstarrung ein direkter Kontakt zwischen Substrat und unterkühlter Schmelze, so sind an dieser Stelle trotz der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit infolge der reduzierten aufzubringenden Grenzflächenenergie und maximaler Unterkühlung die Bedingungen für die Bildung von Embryonen besonders günstig. Die zellenförmige Anordnung eutektischer Zellen (Abb. 13c) kann dann die Ausbildung von Wirbelstraßen parallel zur Herstellungsrichtung des Bandes wiederspiegeln. Mit zunehmender Substratgeschwindigkeit nimmt die Inhomogenität der Grenzschicht zu. Dies erklärt den in Abb. 21b dargestellten Anstieg der Anzahl eutektischer Zellen mit zunehmender Radumfangsgeschwindigkeit sowie die Abhängigkeit von N_o vom Herstellungsverfahren (vergl. Abb. 22a, c).

Thermisch aktivierte Keimbildung von α/γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen wird wie im Volumen auch an Oberflächen beim Anlassen im gesamten untersuchten Temperaturbereich gefunden. Dabei kann durch die Reduzierung der aufzubringenden Grenzflächenenergie die Primärkristallisation auch noch an Oberflächen von Proben mit 20 At.-% B auftreten, in deren Volumen die treibende Kraft für eine Metallprimärkristallisation bereits zu gering ist (vergl. Abb. 27).

b) Einfluß von Oberflächenbehandlungen an $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$-Gläsern

Das Abtragen einer Oberflächenschicht sollte zur Entfernung der eingeschreckten Keime und damit zur Stabilisierung der Oberflächen gegen Kristallisation führen. Wird die Oberfläche durch eine kombinierte Behandlung aus elektrolytischem Polieren und Ionenätzen abgetragen, tritt tatsächlich keine Oberflächenkristallisation mehr auf (Abb. 22e). Elektrolytisches Polieren allein bewirkt dagegen den gegenteiligen Effekt (Abb. 22b, d).

Die Beobachtung verstärkter Oberflächenkristallisation in diesem Fall kann daher nur auf thermisch aktivierte Keimbildung zurückgeführt werden. Dabei müssen die Inkubationszeiten durch das elektrolytische Polieren gegenüber dem Gußzustand reduziert sein. Gemäß Abschnitt 1.2.3 kann eine Erhöhung von Keimbildungsraten bzw. eine Erniedrigung von Inkubationszeiten durch beschleunigte Diffusion, Erniedrigung der aufzubringenden Grenzflächenenergie oder Erhöhung der treibenden Kraft ΔG erwartet werden. Eine Erhöhung von ΔG aufgrund von Konzentrationsänderungen ist an Grenzflächen durch selektive Oxidation, Segregation oder Interdiffusion möglich. Welche dieser Mechanismen zu den in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Effekten führen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden.

Elektrolytisches Polieren ist ein Oxidationsprozess. Von kristallinen Fe-Ni-Legierungen ist bekannt, daß durch selektive d.h. bevorzugte Oxidation des Fe lokal Bereiche mit hoher Ni-Konzentration entstehen können [128]. Auch in amorphem $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ wurden Ni-Anreicherungen an korrodierten Oberflächen gefunden [129].

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß in Fe-Ni-B-Gläsern zumindest beim Abschrecken der Schmelze die Bildung der o-$(Fe,Ni)_3B$-Phase infolge zunehmender treibender Kraft mit steigendem Ni-Gehalt begünstigt wird. Es kann daher vermutet werden, daß durch selektive Oxidation während des Poliervorgangs an den Oberflächen lokal so hohe Ni-Konzentrationen eingestellt werden, daß schon bei Temperaturen unter 400°C thermisch aktivierte Keimbildung beim Anlassen ohne signifikante Inkubationszeiten und mit hohen Keimbildungsraten auftreten kann (vergl. Abb. 22b,d). Auslagern unter Sauerstoff begünstigt Oxidationsvorgänge und kann damit ebenfalls zu Ni-Anreicherungen an Oberflächen und deshalb verstärkter Oberflächenkeimbildung führen (Abb. 22f). Auch in mit Ni beschichteten Proben kann durch Interdiffusion eine Ni-Anreicherung in oberflächennahen Bereichen im Glas erfolgen (Abb. 22h). Die erneute Stabilisierung von elektrolytisch polierten Oberflächen durch Ionenätzen kann als Folge der Entfernung der Ni-angereicherten Schicht angesehen werden. Durch eine Beschichtung elektrolytisch polierter Oberflächen mit Fe kann die Ni-Anreicherung durch Interdiffusion neutralisiert

werden. Auch eine Cu-Anreicherung in Oberflächenbereichen nach Interdiffusion mit einer aufgedampften Cu-Schicht führt zu verstärkter Keimbildung. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von Donald et al. [47] über drastische Senkungen der Kristallisationstemperatur in Fe-B-Basisgläsern durch Spuren von Cu. Oxidationsvorgänge können neben der Verschiebung des Fe/Ni-Verhältnisses zu weiteren Konsequenzen wie z.B. zu veränderten B-Gehalten führen. Dann sollte allerdings die Beschichtung mit Fe oder Ni die gleiche Wirkung erzielen. Weiterhin ist nicht auszuschließen, daß eine mit der Oxidation verbundene Sauerstoff-Anreicherung für die beobachtete Veränderung der Keimbildungskinetik verantwortlich ist. Eine andere Möglichkeit ist die Induzierung von Spannungszuständen in oberflächennahen Bereichen durch eine unterschiedliche thermische Ausdehnung von Glas und Oxidschicht sowie die alleinige Relaxation des Glases [130]. Es gibt Hinweise, daß Spannungsfelder die Keimbildungsgeschwindigkeiten in metallischen Gläsern verändern können [68].

Die Beobachtung der Abnahme der Anzahl von γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen an elektrolytisch polierten Oberflächen gegenüber dem Gußzustand läßt sich durch eine Entfernung von eingeschreckten (Fe,Ni)-Keimen erklären. Dabei wird angenommen, daß die thermisch aktivierte Keimbildung des (Fe,Ni) durch die Ni-Anreicherung beim Polieren nicht signifikant verändert wird. Die erhöhte Anzahl von Primärkristallen an den Oberflächen von ionengeätzten Proben könnte auf eine Metallanreicherung infolge von selektivem Sputtern der leichteren B-Atome zurückgeführt werden.

Der vorangehende Abschnitt hat gezeigt, daß das Keimbildungsverhalten an freien oder beschichteten Oberflächen gegenüber dem Volumen entscheidend verändert sein kann: Dies ist einerseits auf die erhöhte Anzahl eingeschreckter und thermisch aktiviert gebildeter Keime infolge der möglichen Reduzierung der aufzubringenden Grenzflächenenergie zurückzuführen. Andererseits können Konzentrationsveränderungen die chemische treibende Kraft für Keimbildung verändern. Beides beeinflußt die Aktivierungsenergie für Keimbildung. Dieses Verhalten gewinnt aufgrund der Probengeometrie von Metallglas-Bändern eine besondere Bedeutung für die Kristallisationskinetik.

4.3 Kristallwachstum

a) Polymorphe Kristallisation

Das Wachstum während polymorpher Kristallisation erfordert nur wenige Atomsprünge über die amorph/kristalline Grenzfläche; dabei entstehen keine Konzentrationsgradienten (Abb. 32a).Können elastische Verspannungen, die durch den Dichteunterschied zwischen Glas und Kristall entstehen, sofort relaxieren, bleibt die Wachstumsgeschwindigkeit bis zur vollständigen Kristallisation konstant (Abb. 23a). Sie hängt von der kristallographischen Richtung ab, die die Grenzflächenstruktur und damit die Anzahl der für eine Atomanlagerung geeigneten Plätze an der Grenzfläche (Akkomodationsfaktor [83]) bestimmt. Für t-$(Fe,Ni)_3B$ kann z.B. die in <001>- gegenüber <110>-Richtung erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit zu der beobachteten prolaten Kristallform führen.

Die in Abb. 24 für polymorphe Kristallisation dargestellten Vorfaktoren u_o liegen besonders in den ternären Legierungen erheblich über dem Wert von 10^3 ms^{-1}, der nach üblichen theoretischen Ansätzen für den Transport einzelner Atome über eine Grenzfläche zu erwarten sein sollte [83, 117]. Mott [131] schlägt für die Bewegung von Korngrenzen einen kooperativen Mechanismus vor, wonach Gruppen von N Atomen über die Reaktionsfront springen. Für die Geschwindigkeit einer derartigen Reaktion gilt für kleine Unterkühlung (vergl. Gleichung (5))[132]:

$$u = u_o \frac{N \Delta G}{RT} \exp\left(\frac{-N Q_w}{RT}\right) \qquad (17)$$

Dabei gilt für den Vorfaktor u_o:

$$u_o \sim \exp \frac{N \Delta S}{R} \qquad (18)$$

mit ΔS als Reaktionsentropie. Damit läßt ein kooperativer Prozeß hohe scheinbare Vorfaktoren u_o und Aktivierungsenergien Q_w erwarten.

Sowohl der beobachtete sprunghafte Anstieg von u_o beim Übergang von der binären zu den untersuchten ternären Legierungen sowie der gleichzeitige Anstieg von Q_w (vergl. Abb. 23b) könnte damit auf korrelierte Atombewegungen hindeuten, wobei die Anzahl der

beteiligten Atome mit der der Legierungselemente zunimmt. In ähnlicher Weise könnte der von Luborsky [48] aus DTA-Messungen abgeleitete Anstieg der Aktivierungsenergie für Kristallisation mit zunehmender Anzahl von Legierungselementen als das Resultat von Korrelationseffekten gedeutet werden. Der signifikante Unterschied in u_o zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen $(Fe,Ni)_3B$-Modifikation bei gleicher Legierungszusammensetzung sowie die Variation von u_o mit dem Ni/Fe-Verhältnis kann unterschiedliche Akkomodations- oder Korrelationsbedingungen wiederspiegeln.

Mit Gleichung (10) lassen sich aus den Wachstumsgeschwindigkeiten für polymorphe Kristallisation Diffusionskoeffizienten D_p abschätzen, die für $Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$ unter Annahme einer Grenzflächendicke $\delta \approx 10^{-9}$ m in Abb. 33 angegeben sind [133]. Ihre Besprechung erfolgt später gemeinsam mit den aus eutektischer und primärer Kristallisation abgeschätzten Werten.

b) Eutektische Kristallisation

Auch das Wachstum eutektischer Zellen erfolgt ohne Ausbildung weitreichender Konzentrationsgradienten über der Kristallisationsfront mit konstanter Geschwindigkeit (Abb. 25a, 32b). Dabei erfordert die Entmischung in die Metall-und die Boridphase Diffusionsvorgänge, die zu um ca. 1 Größenordnung kleineren Wachstumsgeschwindigkeiten als bei polymorpher Kristallisation in Legierungen mit gleichem Ni/Fe-Verhältnis führen. Die Variation von u_o und Q_w mit dem Ni/Fe-Verhältnis (Abb. 24, 25b) entspricht den bei der polymorphen Kristallisation gemachten Beobachtungen und kann wie dort auf Korrelations- oder Akkomodationseffekte hindeuten.

Bei der eutektischen Kristallisation in γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ wird im untersuchten Temperaturbereich keine signifikante Temperaturabhängigkeit des Lamellenabstandes beobachtet. Mit Gleichung (11) und (12) lassen sich unter der Annahme geschwindigkeitsbestimmender Volumendiffusion in der amorphen Matrix vor der Front bzw. Grenzflächendiffusion in der Front die in Abb. 33 für $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ dargestellten Diffusionskoeffizienten D_v bzw. D_g abschätzen [133]. Welcher der beiden Mechanismen geschwindig-

keitsbestimmend ist, läßt sich - wie später gezeigt - aus den vorliegenden Daten nicht entscheiden. Geschwindigkeitsbestimmende Volumendiffusion in den kristallinen Phasen hinter der Front läßt sich aufgrund der mikroskopischen Beobachtungen weitgehend ausschließen, da in diesem Fall eine der beiden kristallinen Phasen den Kontakt zur Grenzfläche verlieren sollte.

In $Fe_{80}B_{20}$ und $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$ wird keine streng lamellare Anordnung von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ in den eutektischen Zellen beobachtet (Abb. 9a-c). Das Gefüge läßt sich, ähnlich wie in Al-Si-Legierungen [134], als entartetes Eutektikum charakterisieren, wobei hier die Metallphase isoliert in die Boridphase eingebettet ist. Seine Entstehung kann auf unterschiedliche Keimbildungsbedingungen für beide Phasen zurückgeführt werden (Abb. 34): Zunächst wächst ein t-$(Fe,Ni)_3B$- Kristall ausgehend von einem eingeschreckten Keim unter Ausbildung eines B-Gradienten vor und/oder in der Front, bis heterogene Keimbildung des α-(Fe,Ni) orientiert an bevorzugten Stellen der Grenzfläche erfolgt. Da große Inkubationszeiten die Neubildung des Borids verhindern (vergl. Abschnitt 4.2.1), kann weiteres Wachstum nur unter Verzweigung des bestehenden Boridkristalls erfolgen. Dabei wird die Metallanreicherung vor der Front immer wieder durch heterogene Keimbildung und Wachstum von α-(Fe,Ni) abgebaut.

Die Beobachtung, daß der Lamellenabstand zwischen beiden Phasen mit zunehmender Temperatur abnimmt (vergl. Abb. 9a und b), ist zunächst unerwartet [117] und mit den üblichen Theorien über die Kinetik eutektischer Reaktionen nicht ohne weiteres vereinbar [83, 84]. Unter Berücksichtigung des entarteten Wachstumsverhaltens kann jedoch angenommen werden, daß nicht Grenzflächenenergien und Diffusionswege den mittleren Abstand zwischen beiden Phasen bestimmen, sondern daß die mit der Temperatur zunehmenden Keimbildungsraten des α-(Fe,Ni) (vergl. Abschnitt 4.2.2) für die Verringerung des Lamellenabstandes verantwortlich sind. Keimbildungsschwierigkeiten des t-$(Fe,Ni)_3B$ können auch das beobachtete nicht-reziproke Keimbildungsverhalten in Legierungen mit 14-18 At.-% B erklären, in denen generell keine Boridkeimbildung an der Grenzfläche von (Fe,Ni)-Primärkristallen beobachtet wird.

c) Primärkristallisation

Das Wachstum von (Fe,Ni)-Primärkristallen erfolgt unter Ausbildung eines B-Konzentrationsgradienten vor der Kristallisationsfront (Abb. 32c). Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt mit der Auslagerungszeit ab und läßt sich mit einem parabolischen Ansatz $u \sim t^{-1/2}$ gemäß Gleichung (14) beschreiben (vergl. Abb. 26). Dies deutet darauf hin, daß das Primärkristallwachstum durch Volumendiffusion kontrolliert wird [135]. Wenn sich die Diffusionshöfe um die Kristalle zu überlappen beginnen, erfolgt weiteres Wachstum nur noch durch Ostwald-Reifung mit noch stärker abnehmenden Geschwindigkeiten.

Nach Aaron et al. [136] läßt sich für volumendiffusionskontrolliertes Wachstum kugelförmiger Ausscheidungen der Faktor α aus Gleichung (13),(14) aus dem Konzentrationsverlauf über der Grenzfläche Teilchen/Matrix ermitteln. Die Übertragung auf das Primärkristallwachstum ermöglicht die Abschätzung von Diffusionskoeffizienten für Volumendiffusion [133, 135, 137]. Die Berechnung von α ist im Anhang A3 dargestellt; es ist qualitativ ein wie in Abb. 32c dargestellter Konzentrationsverlauf zugrunde gelegt, der in ähnlicher Form bei der Primärkristallisation von $Cu_{10}Zr_7$ in $Cu_{56}Zr_{44}$-Gläsern gemessen wurde[138]. In Abb. 33 sind die aus Primärkristallwachstum abgeschätzten Diffusionskoeffizienten D_v in $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$ und $Fe_{41}Ni_{41}B_{18}$ in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur aufgetragen [137]; die Temperaturabhängigkeit läßt sich durch einen Arrhenius-Ansatz entsprechend Gleichung (8) beschreiben mit $D_O = 1{,}1 \times 10^3\ m^2s^{-1}$ und $Q_d = 260\ kJMol^{-1}$. Diese Werte sind mit denen für B-Diffusion in α-Fe vergleichbar, die dort als Hinweis auf einen substitutionellen Diffusionsmechanismus des B angesehen werden [135].

Ähnlich wie in binären Fe-B-Gläsern [135] zeigen die Diffusionskoeffizienten keine signifikante Abhängigkeit vom B-Gehalt; in Fe-B-Gläsern sind die Werte für D_O und Q_d mit $2 \times 10^{-4}\ m^2s^{-1}$ bzw. $180\ kJMol^{-1}$ erheblich niedriger als in den ternären Fe-Ni-B-Gläsern. Die Aktivierungsenergie Q_d stimmt mit Q_w für eutektische Kristallisation in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ von $270\ kJMol^{-1}$ gut überein; infolge der Temperaturunabhängigkeit von λ in dieser Legierung zeigen daher die aus primärer und eutektischer Kristallisation ermittelten Diffusionskoeffizienten nahezu die gleiche Temperatur-

abhängigkeit. Ob die eutektische Kristallisation in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ durch Volumen- oder Grenzflächendiffusion gesteuert wird, läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht entscheiden. Zwar liegen die Werte für D_v^{eut} leicht über den aus Primärkristallisation abgeleiteten D_v-Werten; dies kann jedoch bei der groben Abschätzung von δ nicht als Argument gegen volumendiffusionskontrolliertes Wachstum eutektischer Zellen gelten. Auch Grenzflächendiffusion kann nicht ausgeschlossen werden, für die sicherlich höhere Diffusionskoeffizienten als für Volumendiffusion zu erwarten sind.

Die aus der polymorphen Kristallisation für $Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$ abgeschätzten Diffusionskoeffizienten D_p sollten Grenzflächendiffusion wiederspiegeln. Sie liegen jedoch noch teilweise unter $D_v^{primär}$. Dies könnte darauf hindeuten, daß der vereinfachte Ansatz (10) nur unter Berücksichtigung eines Akkomodationsfaktors zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten herangezogen werden kann, der die Anzahl der für eine Atomanlagerung geeigneten Plätze an der Grenzfläche einbezieht [133]. Neben den aus der Kristallisationskinetik abgeschätzten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 33 Werte eingetragen, die von Cahn et al. [98] durch direkte Messung der Diffusionsgeschwindigkeiten von ^{10}B in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ mittels SIMS bestimmt wurden. Es wird eine gute Übereinstimmung mit den aus Primärkristallwachstum indirekt abgeleiteten Werten gefunden. Ähnliche Übereinstimmung zeigt auch der Vergleich mit direkt gemessenen Diffusionsdaten in Legierungen ähnlicher Zusammensetzung [137].

Die wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen zur Diffusion in metallischen Gläsern können nur Ansatzpunkte für eine Klärung der ablaufenden Diffusionsprozesse liefern. Die Unabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom B-Gehalt sowie die besonders in ternären Legierungen hohen Aktivierungsenergien und Vorfaktoren für Diffusion weisen weniger auf einen interstitiellen als auf einen substitutionellen Mechanismus hin, wobei die erwähnten kooperativen Atombewegungen nicht auszuschließen sind [137].

4.4 Kristallisationskinetik

Die Kristallisationskinetik einer amorphen Legierung wird durch die Kombination aus Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt. Sie läßt sich übersichtlich anhand von Zeit-Temperatur-Kristallisations-(ZTK)-Diagrammen beschreiben, die Beginn und Ende der Kristallisation bzw. die Zeit bis zur Kristallisation eines bestimmten Volumenanteils X in Abhängigkeit von der Temperatur angeben. Das in Fe-Ni-B-Gläsern beobachtete Keimbildungs- und Wachstumsverhalten führt zu dem in Abb. 35 dargestellten schematischen ZTK-Diagramm für den Kristallisationsbeginn t_k ($X \approx 0{,}01$) in polymorph und eutektisch kristallisierenden Gläsern [117]. Bei tiefen Temperaturen wird der Beginn der Kristallisation nur durch die Anzahl der eingeschreckten Keime und ihrer Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit von t_k ist im wesentlichen von der Aktivierungsenergie für Wachstum Q_w abhängig. Bei hohen Temperaturen dominiert thermisch aktivierte Keimbildung. Dabei führt die starke Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate und der Inkubationszeit zu einer beträchtlichen Reduzierung von t_k innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls. Abb. 36 zeigt zum Vergleich ein aus u, N_v, I_∞ und τ berechnetes ZTK-Diagramm (vergl. Anhang A4) für den Beginn der polymorphen Kristallisation in zwei $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$-Gläsern, die mit unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten der Schmelze hergestellt worden sind.

In Abb. 37 ist für eutektisch kristallisierende $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$-Gläser der Kristallisationsbeginn durch das Wachstum eingeschreckter Keime in Abhängigkeit vom Ni/Fe-Verhältnis y aufgetragen. Bei $y \approx 0{,}4$ bewirkt der Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen $(Fe,Ni)_3B$-Modifikation ein Minimum von N_v und u und damit maximale Stabilität gegen Volumenkristallisation. Bei dieser Zusammensetzung gewinnt die Oberflächenkristallisation eine sehr viel höhere Bedeutung als in Legierungen mit größerem oder kleinerem Ni/Fe-Verhältnis. Zum Vergleich sind die von Luborsky [48] mittels DTA gemessenen Kristallisationstemperaturen bei Aufheizraten von 0,7 $^{o}C\ s^{-1}$ in $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$-Gläsern eingetragen, deren Konzentrationsabhängigkeit nun unter Berücksichtigung der Keimbildungs- und Wachstumskinetik verständlich wird.

Aus der vorliegenden Untersuchung wird deutlich, daß zur Entwicklung einer Legierung mit maximaler thermischer Stabilität der Einfluß der Legierungszusammensetzung auf das Keimbildungs- und Wachstumsverhalten verstanden werden muß. Dies ist neben dieser Untersuchung bisher nur in wenigen Arbeiten systematisch gezeigt worden.

So stellte Köster et al. [118, 139] über eine mikroskopische Analyse fest, daß bereits wenige At.-% Si die Bildung eingeschreckter Keime in Co-B-Legierungen weitgehend verhindern und damit zu der beobachteten Erhöhung der Kristallisationstemperatur [46] führen. In gleicher Weise wurde gefunden, daß auch Mo die Anzahl eingeschreckter Keime in Fe-B-Legierungen reduziert [118]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß Mo die Wachstumsgeschwindigkeit bei der eutektischen Kristallisation erheblich erniedrigt [112]. Damit kann der beobachtete Anstieg von T_k in diesen Legierungen [45] befriedigend erklärt werden.

Um den Einfluß der Legierungszusammensetzung auf die thermische Stabilität auch in anderen Gläsern zu deuten, ist die Kenntnis der integral gemessenen Kristallisationstemperatur allein nicht ausreichend. Grundsätzlich kann erst eine mikroskopische Analyse zu einem umfassenden Verständnis des Kristallisationsverhaltens führen.

4.5 Gefügeeinstellung

Aus der Kenntnis des Keimbildungs- und Wachstumsverhaltens kristalliner Phasen in metallischen Gläsern und der daraus resultierenden Kristallisationskinetik ist es möglich, aus dem amorphen Zustand gezielt Gefüge mit besonderen Eigenschaften einzustellen. Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, durch die Wahl der Legierungszusammensetzung und der Wärmebehandlung bestimmte Kristallisationsreaktionen auszulösen, die zu eingefrorenen oder metastabilen teilkristallinen oder einphasigen bzw. mehrphasigen kristallinen Gefügen führen. Diese können durch das Auftreten metastabiler Kristallphasen allein oder durch eine Kombination von metastabilen und stabilen Kristallphasen gekennzeichnet sein [140]. Zusätzliche Variationen ergeben sich durch die Einstellung von besonders feinkristallinen Morphologien oder

von bestimmten Größen- bzw. Ortsverteilungen von Kristallen. Dies soll am Beispiel einiger ausgewählter Fe-Ni-B-Legierungen gezeigt werden.

Wie in Abb. 38 in einem schematischen ZTK-Diagramm dargestellt ist, lassen sich für polymorph und eutektisch kristallisierende Fe-Ni-B-Legierungen drei Temperaturbereiche angeben, in denen kristalline Gefüge mit unterschiedlichen Kristallgrößenverteilungen zu erwarten sind:

1. $T < T_2$

Durch schnelles Aufheizen des Glases in diesen Temperaturbereich lassen sich aufgrund thermisch aktivierter Keimbildung mit hohen Keimbildungsraten äußerst feinkörnige Gefüge erzielen. Dabei bestimmt die Kombination aus Keimbildungs- und Wachstumsrate die erreichbare minimale Kristallgröße. In $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ z.B. liegt diese nach einer Auslagerung von 10 s/570°C bei etwa 10^{-7} m.

2. $T_2 < T > T_1$

Bei isothermer Auslagerung in diesem Temperaturbereich wird die thermisch aktivierte Keimbildung durch das Wachstum eingeschreckter Keime überlagert. Aufgrund der Inkubationszeiten, die den Beginn der thermisch aktivierten Keimbildung verzögern, stellen sich dabei bimodale Gefüge ein, deren Korngröße durch zwei voneinander getrennte Verteilungen gekennzeichnet ist (vergl. Abb. 15a). Durch die mit abnehmender Temperatur zunehmenden Inkubationszeiten nimmt der bimodale Charakter dieses Gefüges zu.

3. $T < T_1$

Bei Temperaturen unterhalb von T_1 ist die Kristallisation des Glases bereits abgeschlossen, bevor ein signifikanter Volumenanteil durch thermisch aktivierte Keimbildung kristallisiert ist. Dies hat relativ grobkörnige Gefüge zur Folge. Ihre Korngröße ist nicht von der Temperatur, sondern nur von der Anzahl eingeschreckter Keime im Glas abhängig. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Anzahl eingeschreckter Keime durch die Wahl der Abkühlungsbedingungen bei der Glasherstellung beeinflußt werden kann. In den untersuchten Legierungen stellen sich nach der Kristallisation durch eingeschreckte Keime Korngrößen zwischen 10^{-6} und 10^{-5} m ein.

Neben der Größenverteilung führt die Konkurrenz zwischen Volumen- und Oberflächenkristallisation zu verschiedenen Ortsverteilungen von Kristallen, wie sie schematisch in Abb. 39 für polymorph kristallisierende $(Fe,Ni)_{75}B_{25}$-Legierungen dargestellt sind: In Fe-reichen Legierungen (z.B. $Fe_{75}B_{25}$, $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$) führt die hohe Anzahl eingeschreckter Keime zur gleichmäßigen Verteilung von t-$(Fe,Ni)_3B$-Kristallen im Volumen und an der Oberfläche.

Mit zunehmendem Ni-Gehalt (z.B. in $Fe_{55}Ni_{20}B_{25}$) nimmt die Anzahl eingeschreckter t-$(Fe,Ni)_3B$-Keime im Volumen ab; gleichzeitig führt das Vorhandensein eingeschreckter o-$(Fe,Ni)_3B$-Keime an den Oberflächen zur Ausbildung einer Kristallisationsfront. Dies ist auf die gegenüber der tetragonalen höhere Wachstumsgeschwindigkeit der orthorhombischen Phase zurückzuführen. In Legierungen mit gleichem Fe- und Ni-Anteil ($Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$) liegen im Volumen nur wenige eingeschreckte Keime der o-$(Fe,Ni)_3B$-Phase vor. An der Oberfläche ist ihre Anzahl erheblich höher und führt zur Dominanz der Oberflächenkristallisation. Das dabei entstehende Gefüge ist durch in der Probenmitte zusammenstoßende Kristallisationsfronten gekennzeichnet.

In Abb. 38, 39 sind ausschließlich kristalline Gefüge dargestellt. Es ist jedoch auch möglich, durch Einfrieren der Kristallisationsreaktionen im Glas (d.h. Abbrechen der Wärmebehandlung vor dem Abschluß der Kristallisation) teilkristalline Gefüge herzustellen. In diesen kann dann die kristalline Phase entweder als feine Dispersion in oder als Oberflächenschicht auf der amorphen Matrix angeordnet sein.

Mit diesem Verständnis und seiner Übertragung auf andere glasbildende Legierungssysteme ist es möglich, die bei der Kristallisation aus dem Glaszustand entstehenden Gefüge zu ordnen und zu verstehen. Dies hat sich für konventionell hergestellt, kristalline Werkstoffe als eine nützliche Voraussetzung erwiesen, um den Zusammenhang zwischen Gefüge und makroskopischen Eigenschaften einer Legierung zu verstehen [141].

4.6 Bedeutung für die technische Anwendung

Die vorliegende Arbeit hat am Beispiel von Fe-Ni-B-Gläsern gezeigt, daß die thermische Stabilität metallischer Gläser nicht nur von der Legierungszusammensetzung, sondern auch von den Herstellungs- und Anwendungsbedingungen abhängt. Die Berücksichtigung dieser Parameter ermöglicht eine erheblich bessere Vorhersage der Grenzen für einen technischen Einsatz als, wie bislang üblich, die Angabe einer Kristallisationstemperatur. Dies schafft auch die Voraussetzung, um die thermische Stabilität metallischer Gläser im Verbund mit anderen Werkstoffen zu verstehen und zu beeinflussen.

Aufgrund der Probengeometrie von Metallglasbändern oder -schichten besitzen Grenzflächen und Oberflächen in dieser Hinsicht eine besondere Bedeutung. Dort sind die Voraussetzungen sowohl für die Bildung eingeschreckter Keime beim Abkühlen als auch für thermisch aktivierte Keimbildung beim Erwärmen erheblich günstiger als im Volumen der Proben. Es muß besonders berücksichtigt werden, daß nach Interdiffusion mit einem Matrix- oder Trägerwerkstoff die Keimbildungsneigung an der Grenzfläche noch weiter verstärkt sein kann. Wie die vorliegende Arbeit gezeigt hat, ist es jedoch möglich, durch geeignete Werkstoffkombinationen bevorzugte Keimbildung an Grenzflächen weitgehend zu verhindern. Damit können Verbundwerkstoffe, die metallische Gläser z.B als Verstärkungsfasern oder als Oberflächenbeschichtung enthalten, bezüglich ihrer thermischen Stabilität optimiert werden.

Sollen nicht die Eigenschaften des amorphen Zustandes allein genutzt werden, ermöglicht das Verständnis der Kristallisationsvorgänge im Glas die gezielte Einstellung teilkristalliner oder kristalliner Gefüge mit besonderen Eigenschaften, die über konventionelle Herstellungsverfahren nicht erhältlich sind. Dieser bislang wenig beachtete Aspekt kann den metallischen Gläsern zahlreiche neue Einsatzgebiete erschließen.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Metallische Gläser werden durch extrem schnelles Abkühlen aus dem schmelzflüssigen Zustand hergestellt. Sie befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und können durch Kristallisationsvorgänge in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen.

Das Kristallisationsverhalten einzelner metallischer Gläser ist zwar Gegenstand zahlreicher Arbeiten, es fehlte jedoch bislang eine systematische Analyse der dabei auftretenden Reaktionen sowie die umfassende Aufklärung der Mechanismen und der Kinetik von Keimbildung und Wachstum. Eine derartige Untersuchung ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Dazu wurde das Kristallisationsverhalten von Fe-Ni-B-Gläsern mit unterschiedlichen B-Gehalten und Fe/Ni-Verhältnissen licht- und elektronenmikroskopisch untersucht:

1. Die Kristallisation erfolgt in Abhängigkeit vom B-Gehalt über polymorphe, eutektische und primäre Kristallisationsreaktionen. Das Auftreten dieser Kristallisationsreaktionen kann übersichtlich anhand von Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagrammen diskutiert werden.

2. Bei der thermisch aktivierten Keimbildung der Kristallisation zeichnet sich die Primärkristallisation von (Fe,Ni) im gesamten untersuchten Temperaturbereich durch hohe Keimbildungsraten aus. Die Keimbildung von $(Fe,Ni)_3B$ stellt nicht nur für die polymorphe Kristallisation dieser Phase, sondern auch für die eutektische Kristallisation in (Fe,Ni) + $(Fe,Ni)_3B$ den Ausgangspunkt dar. Im Gegensatz zu (Fe,Ni) kann sie bei tiefen Temperaturen nur verzögert mit hohen Inkubationszeiten auftreten.

3. Dieses Keimbildungsverhalten wird überlagert von dem Wachstum eingeschreckter Keime, die bereits während des Abschreckens der Schmelze gebildet werden. Die Anzahl der eingeschreckten Keime hängt von den Abkühlungsbedingungen bei der Glasherstellung und von der Legierungszusammensetzung ab. Sie ist bei den Zusammensetzungen am geringsten, bei denen ein Wechsel in der Kristallstruktur der kristallisierenden Phasen erfolgt. Dies wird beim Übergang sowohl von der tetragonalen in die orthorhombische

$(Fe,Ni)_3B$-Modifikation als auch von α- in γ-(Fe,Ni) beobachtet. In polymorph und eutektisch kristallisierenden Legierungen wird bei niedrigen Auslagerungstemperaturen der Kristallisationsablauf aufgrund der hohen Inkubationszeiten für thermisch aktivierte Keimbildung ausschließlich durch das Wachstum eingeschreckter Keime bestimmt.

4. Das Kristallwachstum erfolgt bei polymorpher und eutektischer Kristallisation ohne, bei Primärkristallisation mit der Ausbildung weitreichender Konzentrationsgradienten. Aus der Wachstumskinetik der einzelnen Reaktionen können Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden, die in Fe-Ni-B-Gläsern gute Übereinstimmung mit direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten zeigen. Dabei werden hohe Aktivierungsenergien und Vorfaktoren gemessen, die auf kooperative Atombewegungen bei der Diffusion hindeuten.

Bei der eutektischen Kristallisation von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ wird eine anomale Temperaturabhängigkeit des Lamellenabstandes festgestellt. Dies kann als Resultat eines entarteten Wachstumsverhaltens gedeutet werden, wobei der Lamellenabstand durch die Keimbildungsraten des α-(Fe,Ni) bestimmt wird.

5. Oberflächen und Grenzflächen spielen eine wichtige Rolle bei der Kristallisation. Zum einen dienen sie als Ort für bevorzugte Keimbildung sowohl in der unterkühlten Schmelze (eingeschreckte Keime) als auch im Glas. Andererseits kann durch Konzentrationsveränderungen infolge von selektiver Oxidation oder Interdiffusion die Keimbildungswahrscheinlichkeit gegenüber dem Probeninnern erhöht oder verringert werden.

6. Das Verständnis der dargestellten Kristallisationsmechanismen und ihrer Kinetik ermöglicht die Interpretation von zahlreichen bisher ungeklärten Beobachtungen bezüglich der Kristallisation und der thermischen Stabilität von metallischen Gläsern. Es ermöglicht einerseits die Entwicklung amorpher Metallegierungen mit hoher thermischer Stabilität und andererseits die gezielte Gefügeherstellung aus dem amorphen Zustand.

SUMMARY

Metallic glasses are prepared by rapid quenching from the melt. As they are not in thermodynamic equilibrium they can transform by crystallization into an energetically more favourable state.

Although the crystallization behaviour of several metallic glasses has been investigated in some detail no systematic analysis exists on crystallization reactions as well as on the mechanisms and kinetics of nucleation and growth. Such an examination is the aim of the present work. The crystallization behaviour of Fe-Ni-B-glasses with varying B-contents and Fe/Ni-ratios has been investigated by means of light and transmission electron microscopy:

1. Depending on the B-concentration crystallization is found to occur by polymorphous, eutectic, and primary crystallization reactions. To discuss the occurrence of these crystallization reactions free enthalpy-concentration-diagrams are found to be be very useful.

2. Thermally activated nucleation for primary crystallization of (Fe,Ni) occurs with high nucleation rates in the entire temperature range investigated. Polymorphous crystallization of $(Fe,Ni)_3B$ as well as eutectic crystallization of (Fe,Ni) + $(Fe,Ni)_3B$ is found to start with the boride. Contrary to the (Fe,Ni) at low annealing temperatures nucleation of the $(Fe,Ni)_3B$ is characterized by a transient behaviour with significant incubation times.

3. This nucleation behaviour is superimposed by the growth of quenched-in nuclei which already have formed during quenching from the melt. The number of quenched-in nuclei depends on the cooling conditions during the glass-formation as well as on the alloy composition. Minimum values are observed at critical Fe/Ni-ratios where the structure of the crystallizing phases changes from bcc to fcc in the case of the (Fe,Ni) and from tetragonal to orthorhombic in the case of the $(Fe,Ni)_3B$. During polymorphous and eutectic crystallization at low annealing temperatures the crystallization kinetics are mainly determined

by the growth of quenched-in nuclei due to large incubation times for thermally activated nucleation.

4. Whereas growth during primary crystallization leads to the formation of long-range concentration gradients across the reaction fronts no such gradients are produced during polymorphous and eutectic crystallization. From the kinetics of growth of the particular reactions diffusion coefficients can be estimated which agree well with diffusivities measured directly in Fe-Ni-B-glasses. High activation energies and preexponential factors indicate the occurrence of cooperative atomic movements.

During eutectic crystallization of α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ an anomalous temperature dependence of the interlamellar spacing is observed. This behaviour can be understood assuming a divorced eutectic mechanism with interlamellar spacings determined by the nucleation rates of the α-(Fe,Ni).

5. Surfaces and interfaces are found to play an important role during crystallization. They can act as preferred nucleation sites in the undercooled melt (quenched-in nuclei) as well as in the glass. On the other hand, selective oxidation or interdiffusion can produce concentration gradients in surface- or interface-near regions. This can enhance or decrease the nucleation frequency as compared to the bulk.

6. The detailed understanding of the crystallization mechanisms and kinetics described above renders possible the interpretation of numerous observations concerning the crystallization behaviour and thermal stability of metallic glasses which have been far from understanding up to now. On the basis of this knowledge amorphous alloys with high thermal stability can be developed. Furthermore it enables the production of special partially or fully crystallized microstructures from the amorphous state.

6. LITERATURVERZEICHNIS

Tagungsbände

RQM 2: Proceedings of the 2nd International Conference on Rapidly Quenched Metals, N. J. Grant, B. C. Giessen, Hrsg., (MIT Press, Cambridge MA 1976)

RQM 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Rapidly Quenched Metals, B. Cantor, Hrsg., (The Metals Society, London 1978)

RQM 4: Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals, (Sendai 1981), im Druck

MG : Proceedings of the Conference on Metallic Glasses: Science and Technology, C. Hargitai, Hrsg., (Central Research Institute for Physics, Budapest 1980)

LAM 4: Proceedings of the 4th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, J. Physique 41 (1980) C-8

MRS : Proceedings of the Annual Meeting of the Materials Research Society, Symposium F,(Boston, MA 1981), im Druck

[1] D. Turnbull, Contemp. Phys. 10 (1969) 473-488

[2] H. Rawson, Inorganic Glass-Forming Systems, (Academic Press, London 1967)

[3] D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids 7 (1972) 337-348

[4] E. Hornbogen, Werkstoffe, (Springer-Verlag, Berlin 1979) S. 93, 204

[5] W. Klement, Jr., R. H. Willens, P. Duwez, Nature 187 (1960) 869-870

[6] H. A. Davies, Phys. Chem. Glasses 17 (1976) 159-173

[7] H. S. Chen, K. A. Jackson, in: Metallic Glasses, J. J. Gilman, H. J. Leamy, Hrsg., (ASM, Metals Park OH 1976), S. 74-96

[8] P. Duwez, R. H. Willens, Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963) 362-367

[9] P. Furrer, H. Warlimont, Z. Metallkde. 62 (1971) 12-20

[10] E. Blank, Arch. Eisenhüttenw. 43 (1972) 649-655

[11] G. Duddek, B. Predel, Z. Metallkde. 69 (1978) 773-776

[12] R. B. Pond, US-Pat. 2825108 (1958)

[13] H. H. Liebermann, C. D. Graham, IEEE Trans. MAG-12 (1976) 921-925

[14] T. Masumoto, A. Inoue, M. Hagiwara, I. Ohnaka, T. Fukusako, in: RQM 4

[15] A. Calka, M. Madhava, D. E. Polk, B. C. Giessen, H. Matyja, J. B. Vander Sande, Scripta Met. 11 (1977) 65-70

[16] R. Ray, Sc. D. Thesis, (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA 1969)

[17] M. Takahashi, M. Koshimura, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1711-1714

[18] D. E. Polk, B. C. Giessen, in: Metallic Glasses, J. J. Gilman, H. J. Leamy, Hrsg., (ASM, Metals Park OH 1976), S. 1-35

[19] A. Inoue, A. Kitamura, T. Masumoto, Trans. JIM 20 (1979) 404-406

[20] D. Turnbull, Met. Trans. 12 A (1981) 695-708

[21] M. Scott, in: RQM 3, Bd. I, S. 198-213

[22] R. W. Cahn, Contemp. Phys. 21 (1980) 43-75

[23] Y. Waseda, K. T. Aust, in: MG, Bd. 1, S. 145-158

[24] L. A. Davis. in: RQM 2, Bd. I, S. 369-391

[25] L. A. Davis, N. DeCristofaro, C. H. Smith, in: MG, Bd. I, S. 1-27

[26] B. S. Berry, W. C. Pritchet, in: MRS

[27] H. J. Schmidt, E. Henrich, T. Fritsch, F. Gompf, B. Renker, E. Mohs, in: LAM 4, S. 886-889

[28] D. J. Goldwasser, E. P. Otocka, B. H. Kear, Mat. Sci. Eng. 34 (1978) 139-143

[29] A. S. Argon, G. W. Hawkins, H. Y. Kuo, J. Mat. Sci. 14 (1979) 1707-1716

[30] L. Ackermann, F. Pascal, in: RQM 4

[31] B. H. Kear, E. M. Breinan, L. E. Greenwald, Met. Technol. 6 (1979) 121-128

[32] H. W. Bergmann, B. L. Mordike, Z. Metallkde. 71 (1980) 658-665

[33] I. Pfeiffer, S. Hock, Z. Metallkde. 72 (1981) 36-42

[34] E. Hornbogen, K. H. Klein, I. Schmidt, J. Mat. Sci. Lett. 1 (1982), im Druck

[35] R. W. Cahn, in: 1st Int. Conf. on Rapid Solidification Processing, R. Mehrabian, B. H. Kear, M. Cohen, Hrsg., (Reston, VA 1977) S. 129-132

[36] C. F. Cline, R. W. Hopper, Scripta Met. 11 (1977) 1137-1138

[37] M. Hammerschmidt, H. Kreye, B. Meinck, Metall 34 (1980) 23-27

[38] H.-G. Hillenbrand, E. Hornbogen, U. Köster, in: RQM 4

[39] V. R. V. Ramanan, J. Marti, J. Macur, J. appl. Phys. 52 (1981) 1874-1876

[40] W. L. Johnson, in: Glassy Metals I, H.-J. Güntherodt, H. Beck, Hrsg., (Springer-Verlag, Berlin 1981), S. 191-223

[41] D. G. Morris, in: RQM 4

[42] R. Ray, J. Mat. Sci. 16 (1981) 2924-2930

[43] R. E. Maringer, L. F. Vassamillet, in: RQM 4

[44] H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702-1705

[45] C. L. Chien, R. Hasegawa, J. appl. Phys. 49 (1978) 1721-1723

[46] J. L. Walter, Mat. Sci. Eng. 50 (1981) 137-142

[47] I. W. Donald, H. A. Davies, Phil. Mag. A 42 (1980) 277-293

[48] F. E. Luborsky, Mat. Sci. Eng. 28 (1977) 139-144

[49] G. S. Cargill III, J. appl. Phys. 41 (1970) 2248-2250

[50] D. E. Polk, Acta Met. 20 (1972) 485-491

[51] D. S. Boudreaux, J. M. Gregor, J. appl. Phys. 48 (1977) 152-158, 5057-5061

[52] T. Fujiwara, H. S. Chen, Y. Waseda, J. Phys. F 11 (1981) 1327-1333

[53] P. H. Gaskell, J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 207-224

[54] I. Vincze, T. Kemény , A. S. Schaafsma, A. Lovas, F. van der Woude, in: MG, Bd. I, S. 361-368

[55] F. E. Luborsky, H. H. Liebermann, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 233-234

[56] M. Matsuura, Sol. State Commun. 30 (1979) 231-233

[57] T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy, S. Arajs, in: RQM 3, Bd. I, S. 291-298

[58] R. Ray, R. Hasegawa, C.-P. Chou, L. A. Davis, Scripta Met. 11 (1977) 973-978

[59] M. Naka, S. Tomizawa, T. Masumoto, T. Watanabe, in: RQM 2, Bd. I, S. 273-280

[60] J. L. Walter, Mat. Sci. Eng. 39 (1979) 95-99

[61] H. S. Chen, Acta Met. 24 (1976) 153-158

[62] P. G. Boswell, J. Mat. Sci. 15 (1980)1926-1938, 1939-1946

[63] G. C. Chi, H. S. Chen, C. E. Miller, J. appl. Phys. 49 (1978) 1715-1717

[64] L. Gránásy, A. Lovas, T. Kemény, in: MG, Bd. I, S. 197-202

[65] F. E. Luborsky, H. H. Liebermann, J. L. Walter, in: MG, Bd. I, S. 203-214

[66] M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto, Met. Trans. 12 A (1981) 1027-1031

[67] M. Cedergren, G. Bäckström, J. Non-Cryst. Solids 37 (1980) 213-217

[68] M. v. Heimendahl, R. S. Tiwari, J.-C. Claus, in: RQM 4

[69] H. Kayano, T. Masumoto, S. Tomizawa, S. Yajama, Sci. Rep. RITU A 26 (1977) 240-245

[70] F. E. Fujita, T. Masumoto, M. Kitaguchi, M. Ura, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1731-1738

[71] U. Köster, Acta Met. 20 (1972) 1361-1370

[72] U. Köster, P. Weiß, J. Non-Cryst. Solids 17 (1975) 359-368

[73] P. G. Boswell, G. A. Chadwick, Scripta Met. 10 (1976) 509-513

[74] P. H. Shingu, K. Shimomura, R. Ozaki, K. Osamura, Y. Murakami, in: RQM 3, Bd. I, S. 315-324

[75] J. L. Walter, S. F. Bartram, in: RQM 3, Bd. I, S. 307-314

[76] U. Köster, U. Herold, Scripta Met. 12 (1978) 75-77

[77] K. Shimomura, P. H. Shingu, R. Ozaki, J. Mat. Sci. 15 (1980) 1175-1182

[78] J. L. Walter, S. F. Bartram, I. Mella, Mat. Sci. Eng. 36 (1978) 193-205

[79] Z. Altounian, Tu Gou-hua, J. O. Ström-Olsen, W. B. Muir, Phys. Rev. B 24 (1981) 505-509

[80] J. Piller, P. Haasen, Acta Met. 30 (1982) 1-8

[81] C.-P. Chou, F. Spaepen, Acta Met. 23 (1975) 609-613

[82] L. Tanner, R. Ray, Scripta Met. 14 (1980) 657-662

[83] M. E. Fine, Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems, (McMillan, New York 1964)

[84] J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, (Pergamon Press, Oxford 1965)

[85] C. Wert, C. Zener, J. appl. Phys. 21 (1950) 5

[86] F. H. Ham, J. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 335-346

[87] H. A. Davies, in: RQM 3, Bd. I, S. 1-21

[88] H. Yinnon, D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids 44 (1981) 37-55

[89] D. Turnbull, Trans. AIME 175 (1948) 774-783

[90] I. Gutzow, S. Toschev, in: Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses, L. L. Hench, Hrsg., (Amer. Cer. Soc., Columbus OH 1971), S. 10-23

[91] U. Köster, Phys. stat. sol. (a) 48 (1978) 313-321

[92] D. Kashchiev, Surf. Sci. 14 (1969) 209-220

[93] J. J. Hammel, in: Nucleation, A. C. Zettlemoyer, Hrsg., (M. Dekker, New York 1969), S. 489-525

[94] E. Hornbogen, Met. Trans. 10 A (1979) 947-972

[95] D. Gupta, K. N. Tu, K. W. Asai, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 796-799

[96] C. Birac, D. Lesueur, Phys. stat. sol. (a) 36 (1976) 247-251

[97] H. S. Chen, L. C. Kimmerling, J. M. Poate, W. L. Brown, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 461-463

[98] R. W. Cahn, J. E. Evetts, J. Patterson, R. E. Somekh, C. K. Jackson, J. Mat. Sci. 15 (1980) 702-710

[99] P. Valenta, K. Maier, H. Kronmüller, K. Freitag, Phys. stat. sol. (b) 105 (1981) 537-542

[100] G. Edelin, C. Tete, Scripta Met. 15 (1981) 739-742

[101] D. R. Baer, L. R. Pederson, M. T. Thomas, Mat. Sci. Eng. 48 (1981) 283-290

[102] H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Standards 57 (1956) 217-225

[103] E. E. Underwood, Quantitative Stereology, (Addison-Wesley Publ. Comp., Reading, MA 1970)

[104] W. M. Stobbs, D. J. Smith, Nature 281 (1979) 54-55

[105] A. J. Bradley, A. H. Jay, A. Taylor, Phil. Mag. 23 (1937) 545-557

[106] H. H. Stadelmaier, C. B. Pollock, Z. Metallkde. 60 (1969) 960-961

[107] M. Ayel, R. Rivière, G. Monnier, C. R. Acad. Sc. Paris 264 (1967) 1756-1757

[108] G. Monnier, R. Rivière, M. Ayel, C. R. Acad. Sc. Paris 264 (1967) 862-865

[109] U. Herold, U. Köster. Z. Metallkde. 69 (1978) 326-332

[110] H. Franke, U. Herold, U. Köster, M. Rosenberg, in: RQM 3, Bd. I, S. 155-162

[111] H.-R. Hilzinger, S. Hock, in: MG, Bd. I, S. 71-90

[112] U. Herold, U. Köster, in: RQM 3, Bd. I, S. 281-290

[113] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, (McGraw-Hill, New York 1958)

[114] F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, 2nd. Suppl., (McGraw-Hill, New York 1969)

[115] R. Ray, R. Hasegawa, J. appl. Phys. 49 (1978) 4174-4179

[116] M. C. Cadeville, G. Kaul, P. Maitrepierre, M. F. Lapierre, C. Lerner, in: RQM 2, Bd. I, S. 143-155

[117] U. Köster, U. Herold, in: Glassy Metals I, H.-J. Güntherodt, H. Beck, Hrsg., (Springer-Verlag, Berlin 1981), S. 225-259

[118] U. Köster, U. Herold, in: RQM 4

[119] I. Schmidt, Dissertation, (Bochum 1982)

[120] A. L. Greer, Acta Met. 30 (1982) 171-192

[121] A. S. Schaafsma, H. Snijders, F. van der Woude, J. W. Drijver, S. Radelaar, Phys. Rev. B 20 (1979) 4423-4430

[122] Z. Wrónski, J. Suwalski, H. Matya, in: RQM 3, Bd. I, S. 397-400

[123] D. G. Morris, Acta Met. 29 (1981) 1213-1220

[124] T. Watanabe, M. Scott, J. Mat. Sci. 15 (1980) 1131- 1139

[125] H. Vogel, Diplomarbeit, (Erlangen 1981)

[126] R. S. Tiwari, S. Ranganathan, M. v. Heimendahl, Z. Metallkde. 72 (1981) 563-568

[127] T. Anthony, H. Cline, Techn. Inf. Ser. No. 78CRD067 (General Electric, Schenectady, MA 1978)

[128] H. Pfeiffer, H. Thomas, Zunderfeste Legierungen, (Springer-Verlag, Berlin 1963)

[129] S. Kapusta, K. E. Heusler, Z. Metallkde. 72 (1981) 785-791

[130] R. Gemperle, L. Kraus, F. Kroupa, J. Schneider, Phys. stat. sol. (a) 60 (1980) 265-272

[131] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 60 (1948) 391

[132] H. Gleiter, B. Chalmers, Progr. Mat. Sci. 16 (1972) 1-272

[133] U. Köster, U. Herold, in: LAM 4, S. 352-355

[134] G. A. Chadwick, Progr. Mat. Sci. 12 (1963) 97-182

[135] U. Köster, U. Herold, H.-G. Hillenbrand, J. Denis, J. Mat. Sci. 15 (1980) 2125-2128

[136] H. B. Aaron, D. Fainstein, G. R. Kotler, J. appl. Phys. 41 (1970) 4404-4410

[137] U. Köster, U. Herold, A. Becker, in: RQM 4

[138] R. L. Freed, J. B. Vander Sande, Acta Met. 28 (1980) 103-121

[139] U. Köster, M. Sostarich, U. Herold, wird veröffentlicht

[140] E. Hornbogen, I. Schmidt, in: Symp. F, Materials Research Society Annual Meeting, Boston MA 1981, im Druck

[141] E. Hornbogen, Z. Metallkde. 72 (1981) 739-745

[142] C. Thompson, F. Spaepen, Acta Met. 27 (1979) 1855-1859

[143] D. Turnbull, Scripta Met. 11 (1977) 1131-1136

7. TABELLEN UND ABBILDUNGEN

Zusammensetzung	z [At.-% B]	$y = \frac{\text{At.-\% Ni}}{\text{At.-\% Fe+At.-\% Ni}}$
$Fe_{86}B_{14}$	14	0
$Fe_{43}Ni_{43}B_{14}$		0,5
$Fe_{84}B_{16}$	16	0
$Fe_{62}Ni_{22}B_{16}$		0,26
$Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$		0,5
$Fe_{22}Ni_{62}B_{16}$		0,74
$Fe_{82}B_{18}$	18	0
$Fe_{41}Ni_{41}B_{18}$		0,5
$Fe_{80}B_{20}$	20	0
$Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$		0,13
$Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$		0,25
$Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$		0,38
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$		0,5
$Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$		0,63
$Fe_{20}Ni_{60}B_{20}$		0,75
$Fe_{10}Ni_{70}B_{20}$		0,88
$Fe_{76}B_{24}$	24	0
$Fe_{75}B_{25}$	25	0
$Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$		0,13
$Fe_{55}Ni_{20}B_{25}$		0,26
$Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$		0,5
$Fe_{74}B_{26}$	26	0
$Fe_{64}Ni_{10}B_{26}$		0,14

Tabelle 1 Zusammenstellung der untersuchten $(Fe_{1-y}Ni_y)_{100-z}B_z$-Gläser

Phase	Legierungen	Typ	Struktur	Gitterkonstanten	Literatur
(Fe,Ni)	$14 \leq z \leq 24$				
	$0 \leq y \leq 0{,}25$	α	krz	a = 0,286 nm	[105]
	$0{,}25 < y \leq 0{,}86$	γ	kfz	a = 0,352-0,359 nm	[105]
$(Fe,Ni)_{23}B_6$	$z = 20$				
	$0{,}63 \leq y \leq 0{,}75$	$Cr_{23}C_6$	kfz	a = 1,050 nm	[106, 107]
$(Fe,Ni)_3B$	$14 \leq z \leq 25$				
	$0 \leq y \leq 0{,}38$	Ti_3P	tetragonal	a = 0,864 nm	[75, 76]
				c = 0,428 nm	
	$0{,}25 \leq y \leq 0{,}86$	Fe_3C	orthorhombisch	a = 0,521-0,536 nm	[106, 108-110]
				b = 0,662-0,666 nm	
				c = 0,439-0,445 nm	
$(Fe,Ni)_2B$	$z = 25; 26$	$CuAl_2$	tetragonal	a = 0,489-0,511 nm	[108]
	$y = 0; 0{,}14$			c = 0,423-0,425 nm	

Tabelle 2 Bei der Kristallisation von $(Fe_{1-y}Ni_y)_{100-z}B_z$-Gläsern auftretende Phasen. Das Zustandsdiagramm des Fe-Ni-B-Systems zeigt Abb. 3 [106].

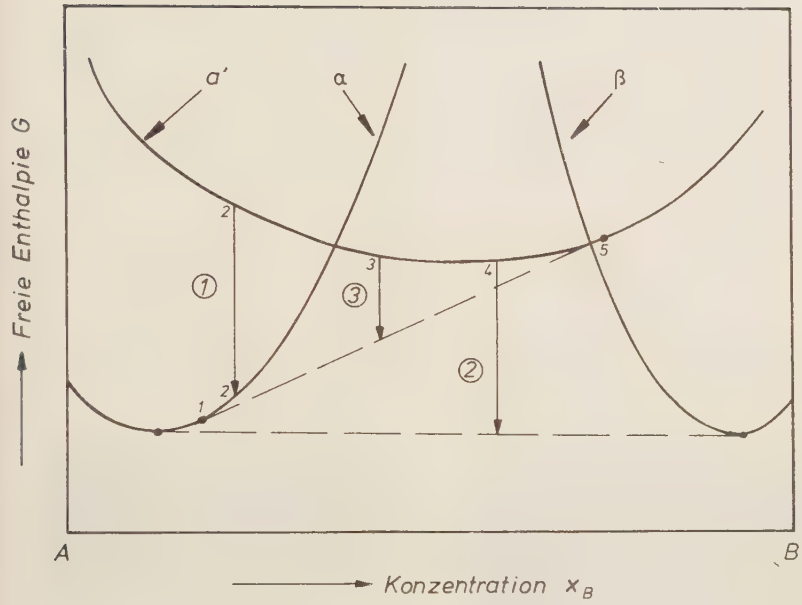
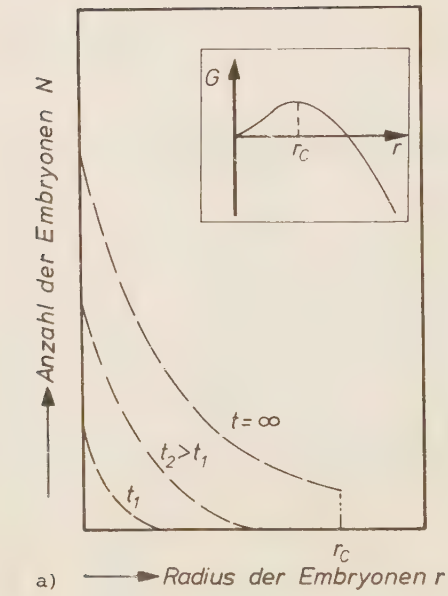


Abb. 1 Mögliche Kristallisationsreaktionen einer metastabilen amorphen Phase a' mit negativer Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration x_B. α und β sind kristalline Phasen.

1. Polymorphe Kristallisation: $a'_2 \longrightarrow \alpha'_2$

2. Eutektische Kristallisation: $a'_4 \longrightarrow \alpha + \beta$

3. Primärkristallisation: $a'_3 \longrightarrow a'_5 + \alpha'_1$



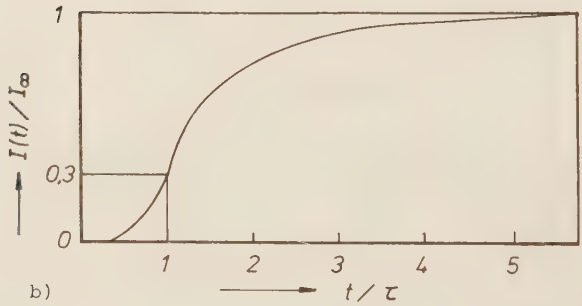


Abb. 2 Verzögerte Keimbildung

a) Schematische Darstellung der Embryonenverteilung N(r) für verschiedene Auslagerungszeiten t. Bei $t < t_\infty$ treten zeitabhängige Keimbildungsraten I(t) auf; bei $t \geq t_\infty$ ist die Voraussetzung für stationäre Keimbildungsraten I_∞ gegeben [84] (r_c ist die kritische Keimgröße).

b) Anstieg der Keimbildungsrate I(t) auf I_∞ gemäß Gl.(4); τ wird als Inkubationszeit bezeichnet [92].

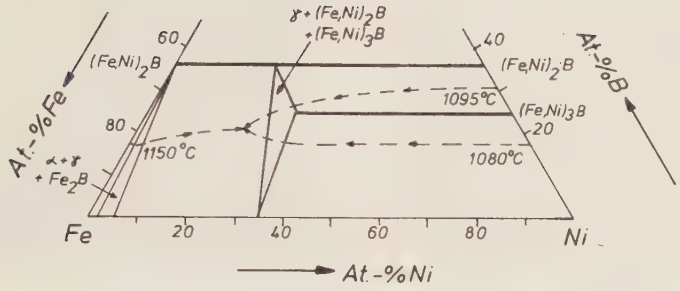


Abb. 3 Ausschnitt aus dem Fe-Ni-B-Zustandsdiagramm (isothermer Schnitt bei 800°C) [106].

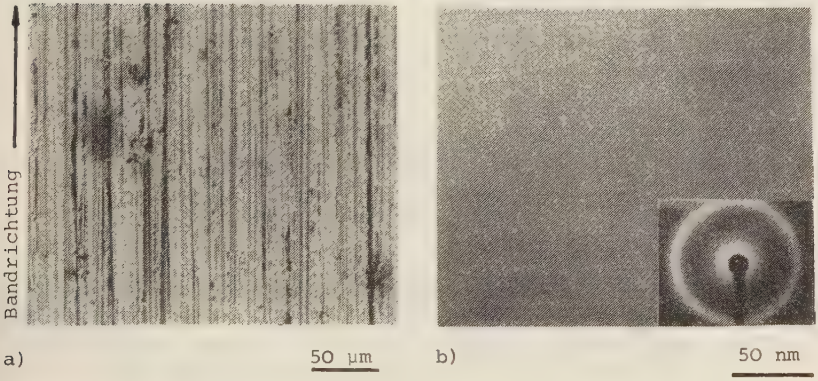


Abb. 4 Gußzustand von amorphen Proben ($Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$, Substratgeschwindigkeit v = 50 ms^{-1}).

a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Bandunterseite (Kontaktseite, Ausschnitt).

b) Elektronenmikroskopische Aufnahme (Hellfeld, Beugung) einer abgedünnten Probe (Volumen).

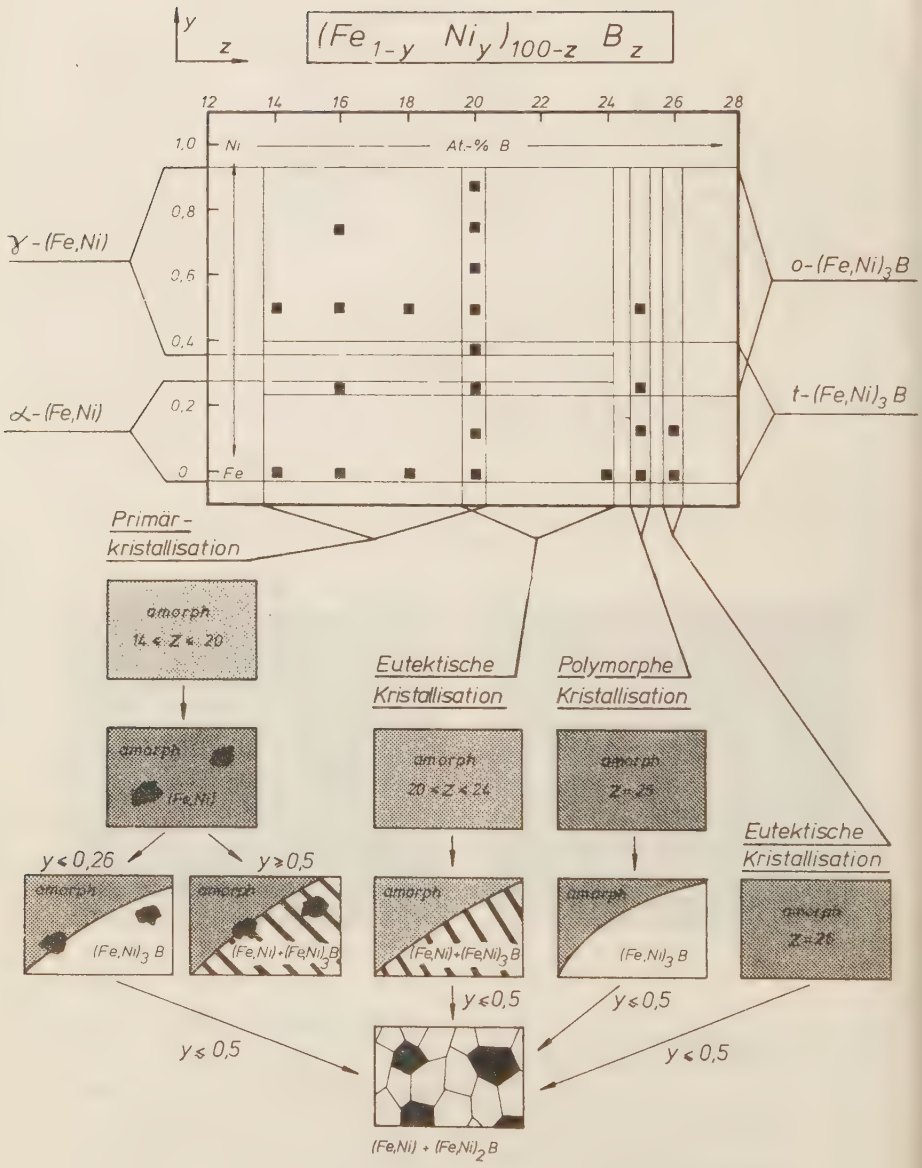
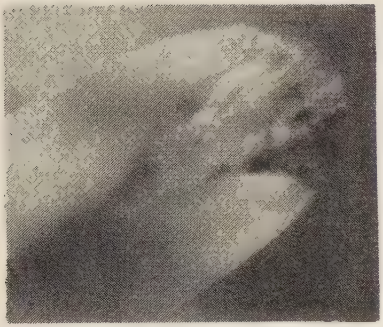
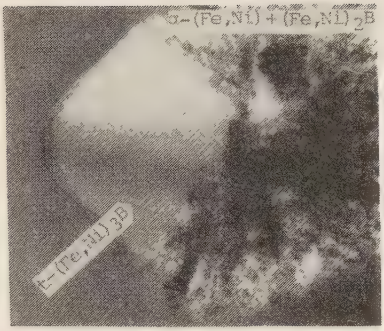


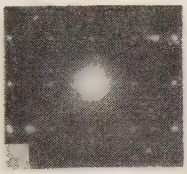
Abb. 5 Kristallisationsreaktionen in amorphen $(Fe_{1-y}Ni_y)_{100-z}B_z$-Legierungen (■ untersuchte Legierungen).



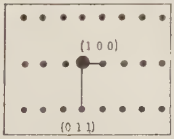
a) 0,2 µm



b) 0,2 µm



t-(Fe,Ni)$_3$B
α) 7,2x10^{3}s/390°C
ß) 10 s /590°C
(0$\bar{1}$1)-Orientierung



c)

d) 0,2 µm

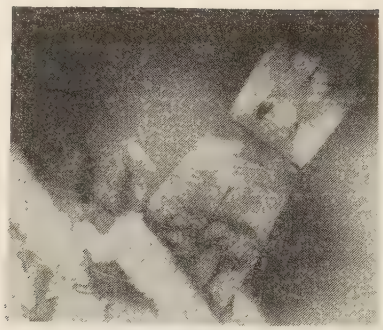
Abb. 6 Morphologie der Kristallisationsreaktionen (TEM)
Polymorphe Kristallisation

a) $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$(A); 2,7x10^{3}s/390°C: Polymorphe Kristallisation von t-(Fe,Ni)$_3$B; Beginn des Umschlags in die eutektische Kristallisation von α-(Fe,Ni) + t-(Fe,Ni)$_3$B.

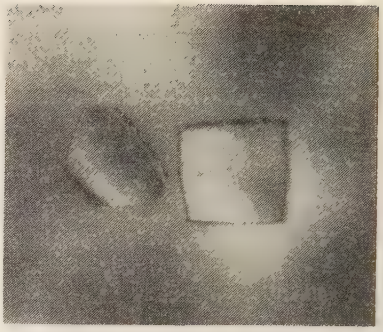
b) $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$(B); 2,7x10^{3}s/390°C: Gleichzeitige polymorphe Kristallisation von t-(Fe,Ni)$_3$B und eutektische Kristallisation von α-(Fe,Ni) + (Fe,Ni)$_2$B.

c) $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$: Elektronenbeugung von t-(Fe,Ni)$_3$B nach Kristallisation bei 390°C und 590°C.

d) $Fe_{75}B_{25}$; 3,6x10^{3}s/600°C: Zerfall von t-Fe_3B in α-Fe + Fe_2B.



a) 0,2 µm

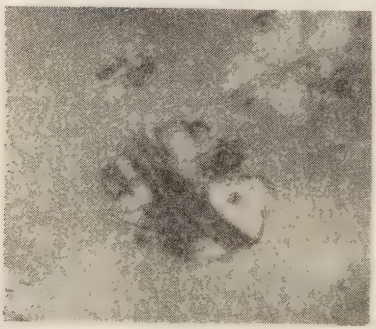


b) 0,2 µm

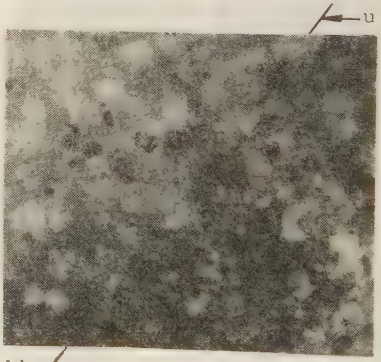
Abb. 7 Morphologie der Kristallisationsreaktionen (TEM)
Polymorphe Kristallisation

a) $Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$; $2{,}4 \times 10^3$ s/390°C: Polymorphe Kristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$.

b) $Fe_{20}Ni_{60}B_{20}$; $1{,}8 \times 10^3$ s/350°C: Polymorphe Kristallisation von $(Fe,Ni)_{23}B_6$.



a) 0,1 µm

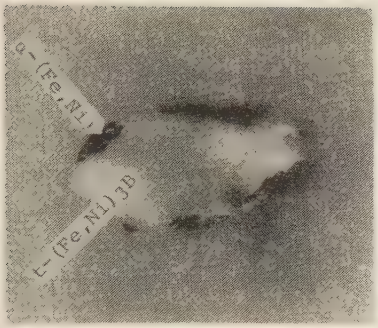


b) 0,2 µm

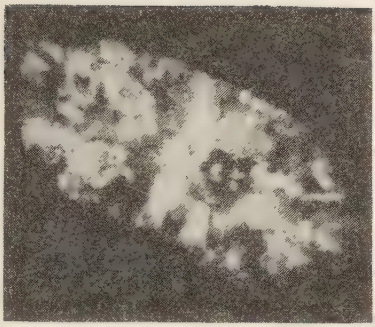
Abb. 8 Morphologie der Kristallisationsreaktionen (TEM)
Primärkristallisation

a) $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$; $5{,}8 \times 10^4$ s/320°C: Primärkristallisation von γ-(Fe,Ni).

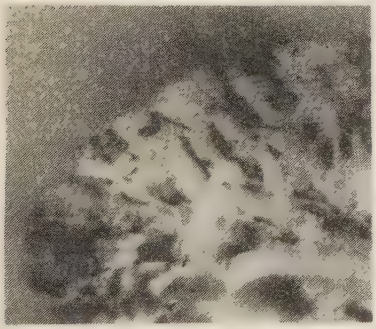
b) $Fe_{42}Ni_{42}B_{16}$; $1{,}2 \times 10^3$ s/400°C: Primärkristallisation von γ-(Fe,Ni) gefolgt von eutektischer Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$.



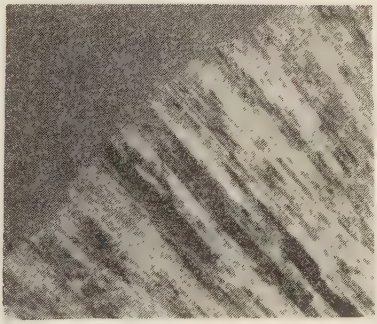
a) 0,1 µm



b) 0,1 µm



c) 0,1 µm



d) 0,2 µm

Abb. 9 Morphologie der Kristallisationsreaktionen (TEM)
Eutektische Kristallisation

a) $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$; $6{,}6\times10^{5}$s/310°C: Frühstadium der eutektischen Kristallisation von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$.

b) $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$; $4{,}2\times10^{3}$s/380°C: Eutektische Zelle (Dunkelfeldabb. mit (112)-$(Fe,Ni)_3B$/(110)-(Fe,Ni)). Die Metallkristalle sind inselförmig in den Boridkristall eingebettet.

c) $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$; $7{,}2\times10^{3}$s/380°C: Kristallisationsfront; Ausbildung von α-(Fe,Ni)-Lamellen parallel zur Wachstumsrichtung

d) $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$; $3{,}6\times10^{3}$s/390°C: Eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$; beide Phasen sind streng lamellar angeordnet.

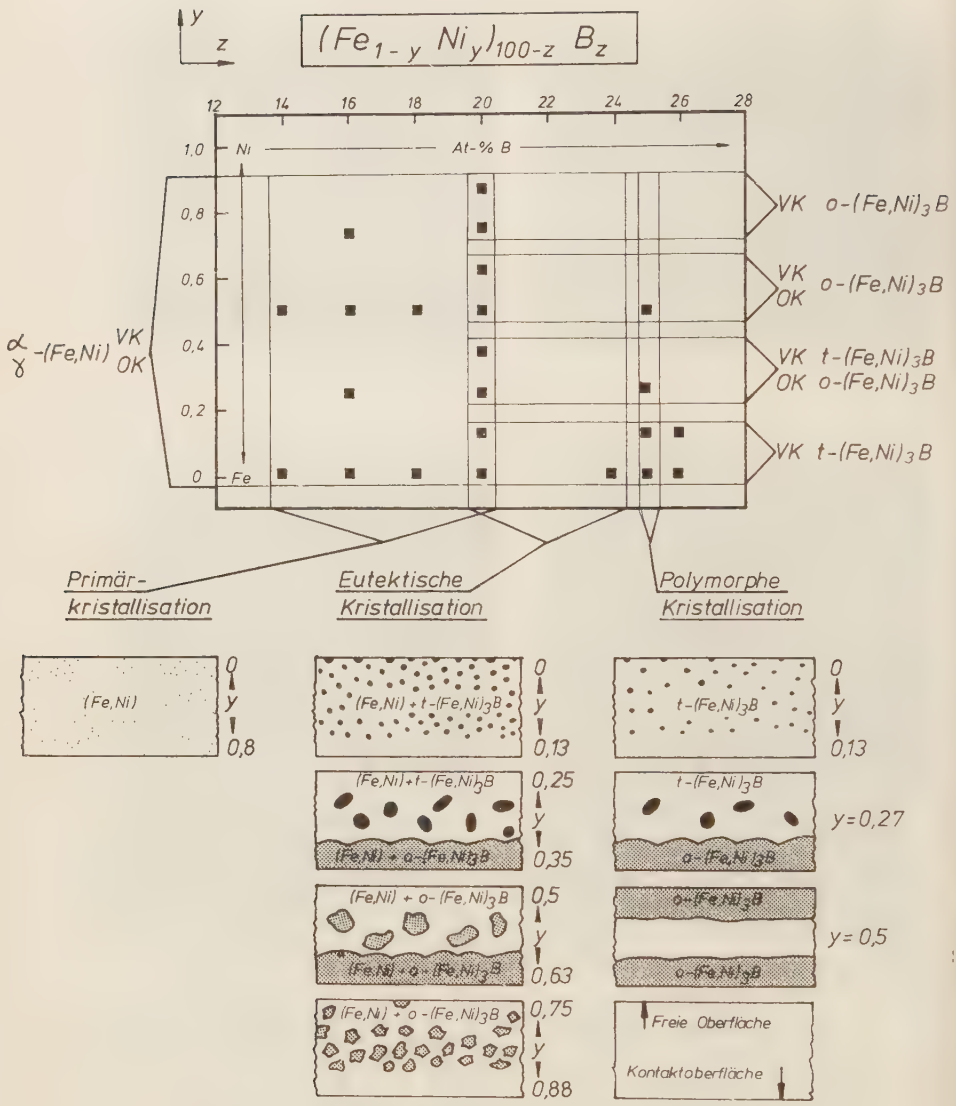
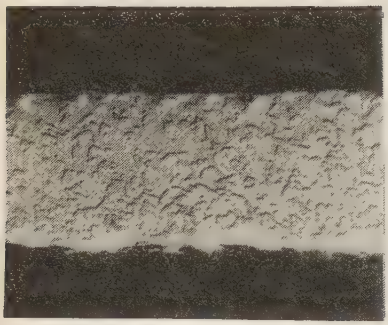
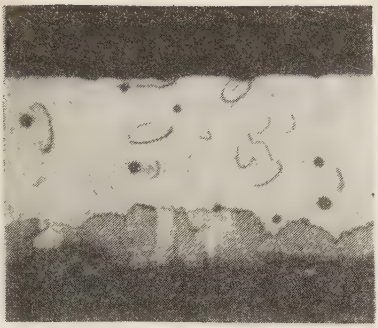


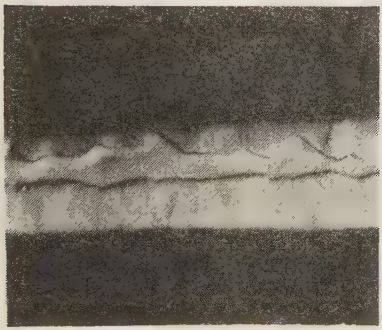
Abb. 10 Kristallverteilung in teilkristallisierten Fe-Ni-B-Legierungen (VK-Volumenkristallisation, OK- Oberflächenkristallisation, ■ untersuchte Legierungen).



a) ↑ KO 10 µm



b) ↑ KO 10 µm



c) ↑ KO 10 µm

Abb. 11 Kristallverteilung in polymorph kristallisierten $(Fe,Ni)_{75}B_{25}$-Legierungen (LM)

a) $Fe_{75}B_{25}$ (y=0); $3{,}6\times10^{3}$s/375°C: Volumenkristallisation von t-Fe_3B; kristallisationsfreier Saum unter der Kontaktoberfläche (KO).

b) $Fe_{55}Ni_{20}B_{25}$ (y=0,27); $1{,}5\times10^{4}$s/390°C: Gleichzeitige Volumenkristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ und Oberflächenkristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$.

c) $Fe_{37,5}Ni_{37,5}B_{25}$ (y=0,5); $2{,}4\times10^{3}$s/390°C: Oberflächenkristallisation von o-$(Fe,Ni)_3B$.

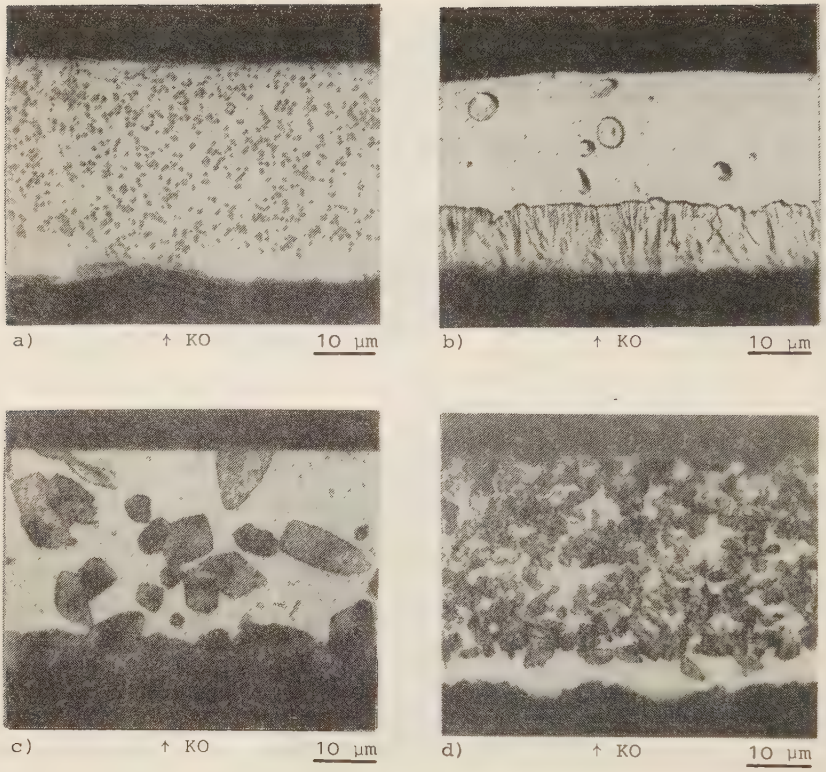


Abb. 12 Verteilung eutektischer Zellen in teilkristallisierten $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$-Legierungen (LM)

a) $Fe_{80}B_{20}$ (y=0); $4{,}3\times10^{3}$ s/380°C: Volumenkristallisation von α-Fe + t-Fe_3B; kristallisationsfreier Saum unter der Kontaktoberfläche (KO).

b) $Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$ (y=0,38); $1{,}3\times10^{4}$ s/390°C: Gleichzeitige Volumenkristallisation von γ-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ und Oberflächenkristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$.

c) $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$ (y=0,63); $2{,}5\times10^{4}$ s/350°C: Volumen- und Oberflächenkristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$.

d) $Fe_{20}Ni_{60}B_{20}$ (y=0,75); $1{,}8\times10^{3}$ s/350°C: Volumenkristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$; kristallisationsfreier Saum unter der Kontaktoberfläche.

c)+d): Kleine, hell angeätzte Kristalle: $(Fe,Ni)_{23}B_6$.

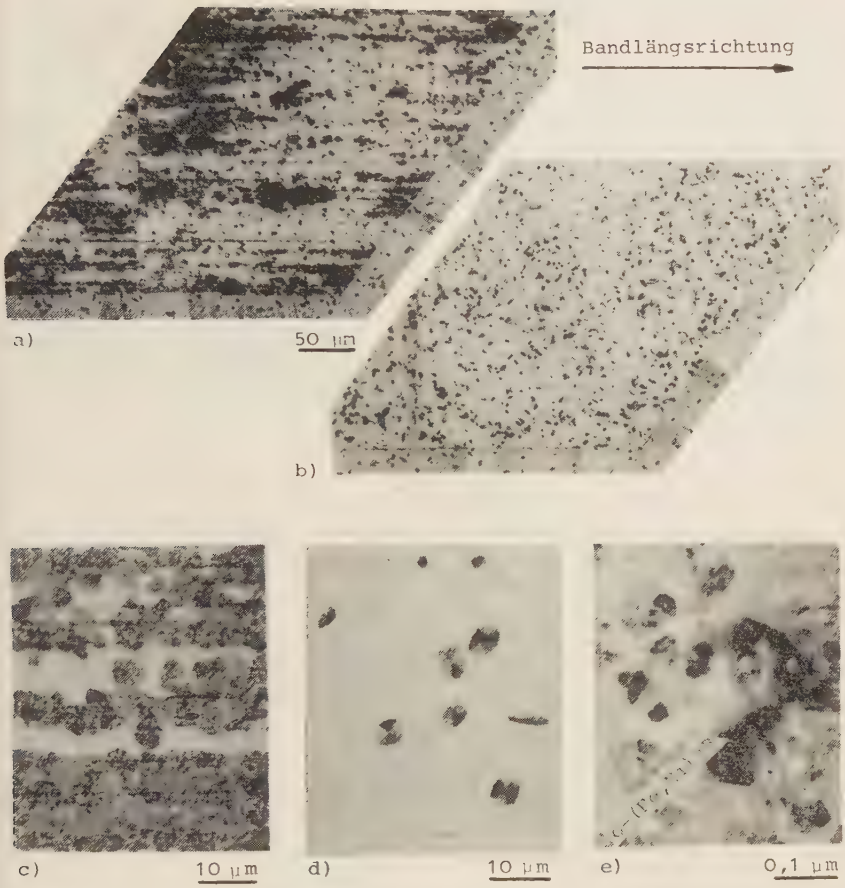


Abb. 13 Oberflächenkristallisation

a,b) Verteilung eutektischer Zellen aus γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ auf der Kontaktoberfläche (a) und der freien Oberfläche (b) einer teilkristallisierten $Fe_{30}Ni_{50}B_{20}$-Probe ($1{,}1 \times 10^4$ s/350 °C, LM).

c,d) Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 13a,b): Anordnung der Zellen entlang der herstellungsbedingten Riefen auf der Kontaktoberfläche (c); regellose Verteilung auf der freien Oberfläche (d).

e) Frühstadium der eutektischen Oberflächenkristallisation in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ ($1{,}2 \times 10^2$ s/400 °C): TEM-Aufnahme einer einseitig abgedünnten Probe (freie Oberfläche).

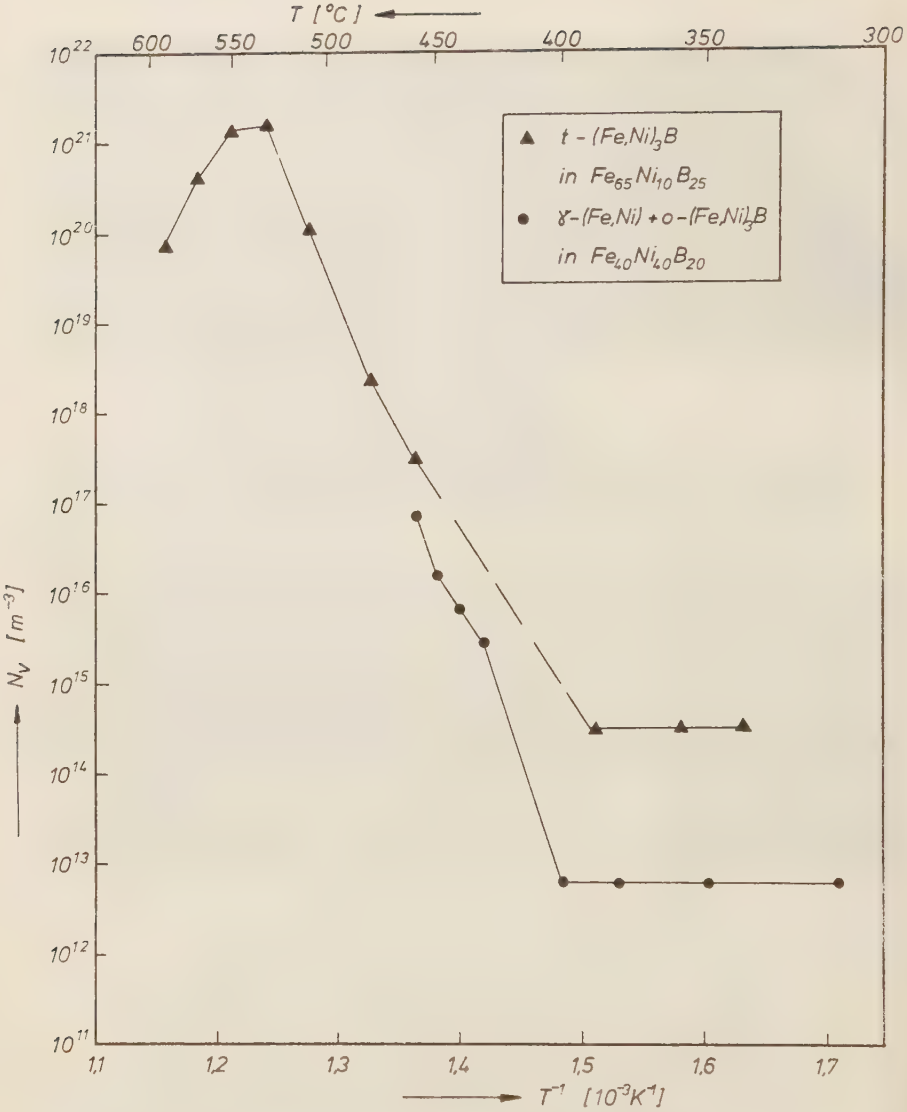
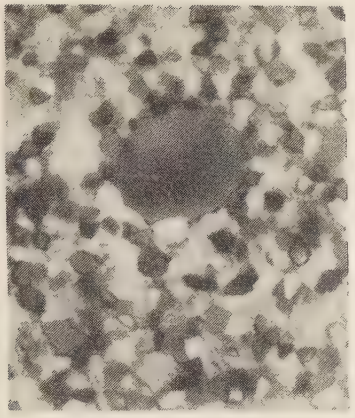
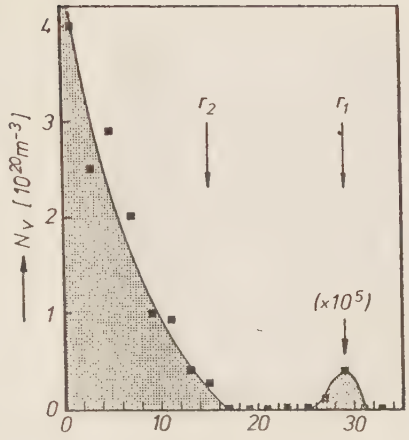


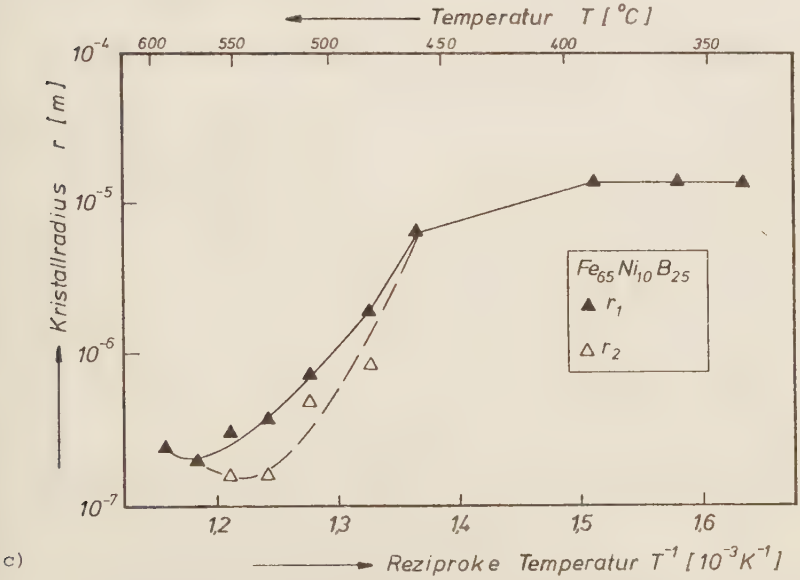
Abb. 14 Volumenkeimbildung für polymorphe und eutektische Kristallisation: Volumendichte von Kristallen bzw. eutektischen Zellen N_V nach abgeschlossener Kristallisation in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T (Herstellungsgeschwindigkeit der Proben v = 50 ms^{-1}).



a) 0,2 µm



b) Kristallradius r [$10^{-8}m$]



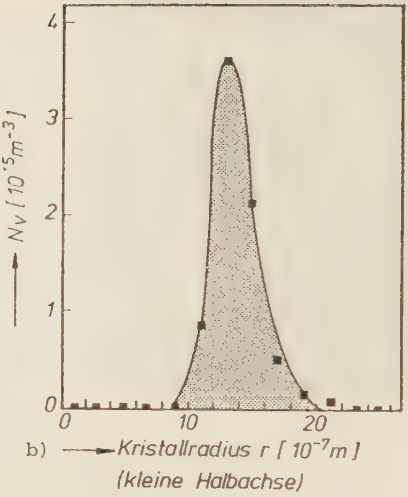
c) Reziproke Temperatur T^{-1} [$10^{-3}K^{-1}$]

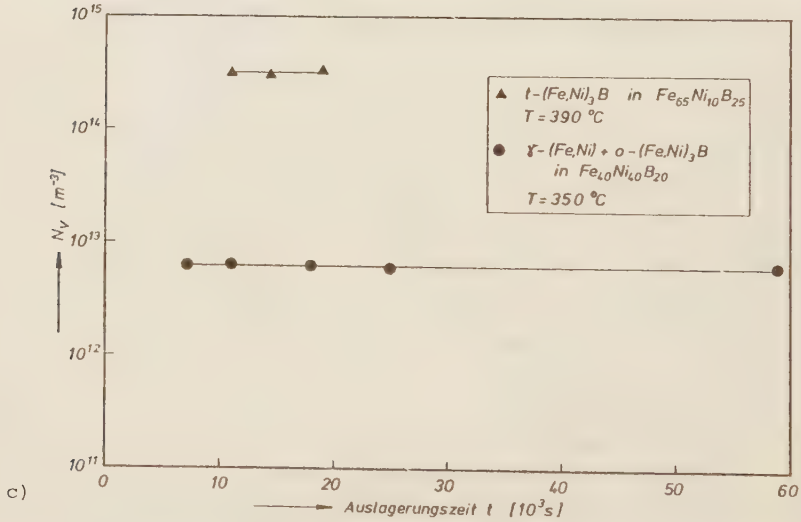
Abb. 15 Volumenkeimbildung für polymorphe Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ (v=50 ms^{-1}).

a) Gefüge nach 10 s bei 550°C (TEM).
b) Kristallgrößenverteilung zu Abb. 15a.
c) Kristallradien r nach abgeschlossener Kristallisation in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T.

a)

10 µm





c)

Abb. 16 Volumenkeimbildung für polymorphe Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ (v=50 ms^{-1}).

a) Gefüge nach $1{,}4 \times 10^4$s bei 390°C (LM).
b) Kristallgrößenverteilung zu Abb. 16a.
c) Volumendichte von Kristallen N_V in teilkristallisierten Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit t (zusätzlich ist N_V für eutektische Kristallisation in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ eingetragen).

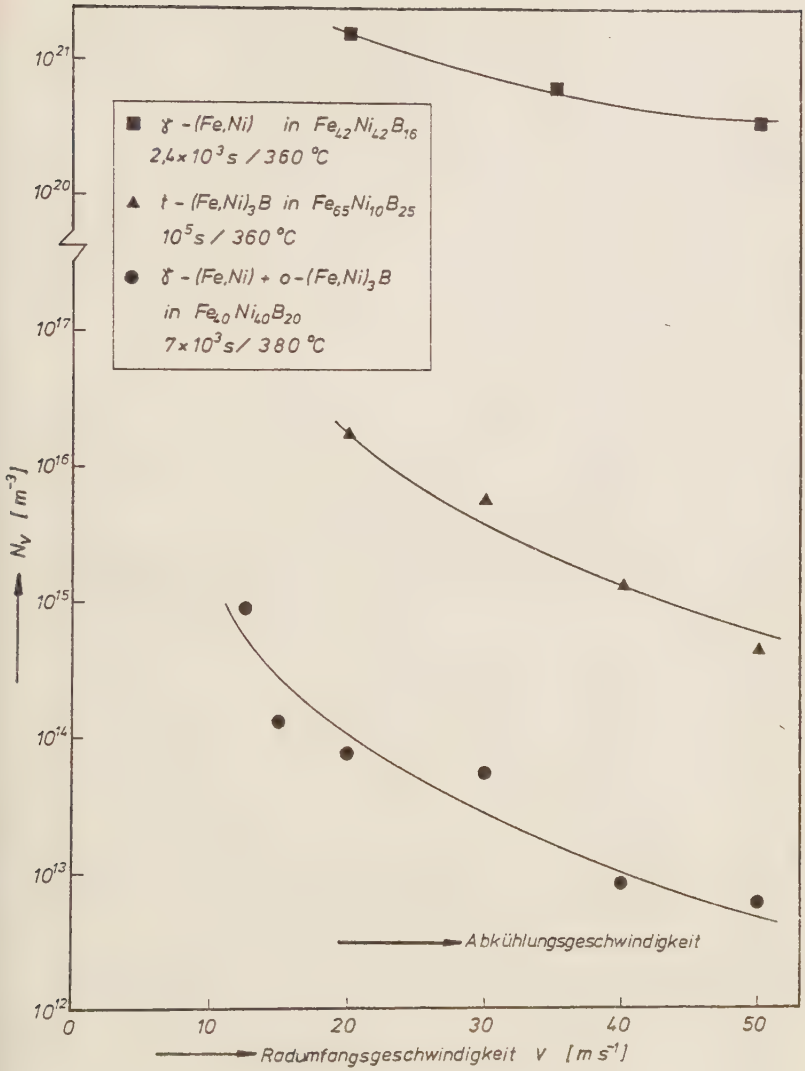


Abb. 17 Volumenkeimbildung für polymorphe, eutektische und primäre Kristallisation: Volumendichte von Kristallen bzw. eutektischen Zellen N_V in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung, d.h. der Radumfangsgeschwindigkeit v (teilkristallisierte Proben).

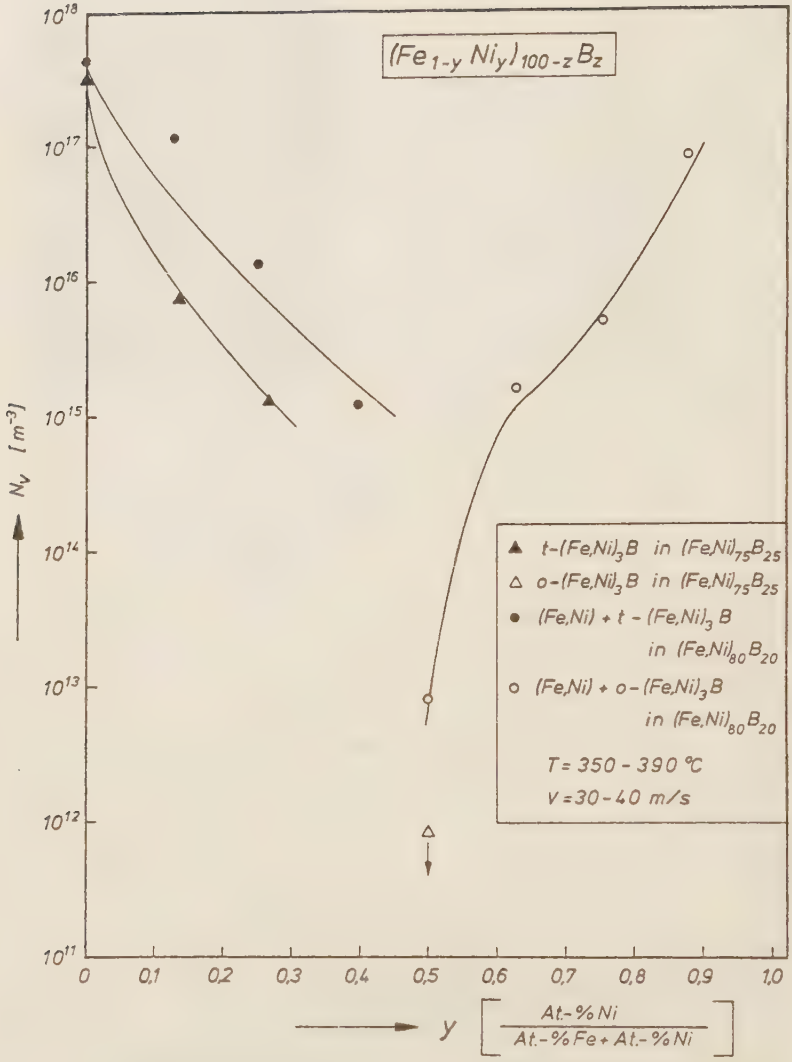


Abb. 18a Volumenkeimbildung für polymorphe und eutektische Kristallisation: Volumendichte von Kristallen bzw. eutektischen Zellen N_V in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung (Ni/Fe-Verhältnis y).

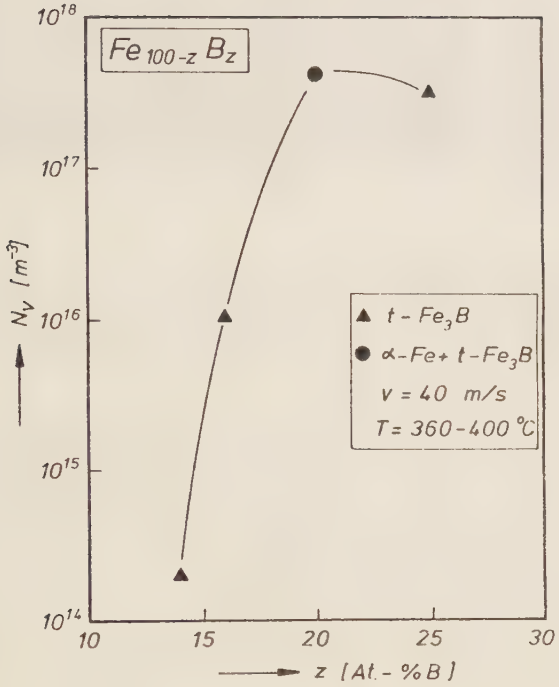


Abb. 18b Volumenkeimbildung für polymorphe und eutektische Kristallisation: Volumendichte von Kristallen bzw. eutektischen Zellen N_V in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung (B-Gehalt z).

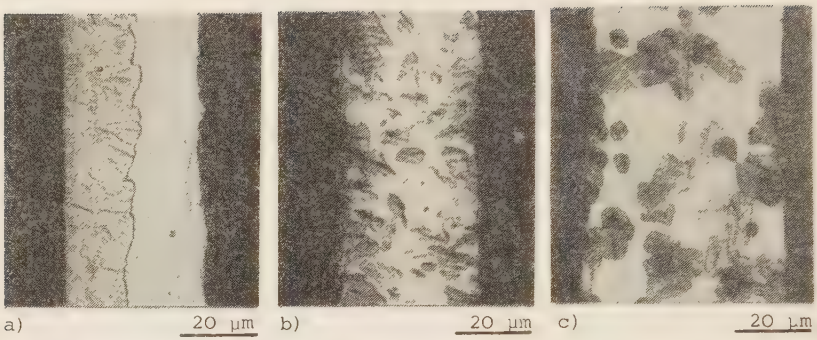


Abb. 19 Volumenkeimbildung für eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$.

a) Gefüge nach $1{,}1 \times 10^4$ s bei 380°C ($v = 50\ ms^{-1}$) (LM).
b) Gefüge nach 20 s bei 460°C ($v = 50\ ms^{-1}$) (LM).
c) Gefüge nach $7{,}2 \times 10^3$ s bei 380°C ($v = 12\ ms^{-1}$) (LM).

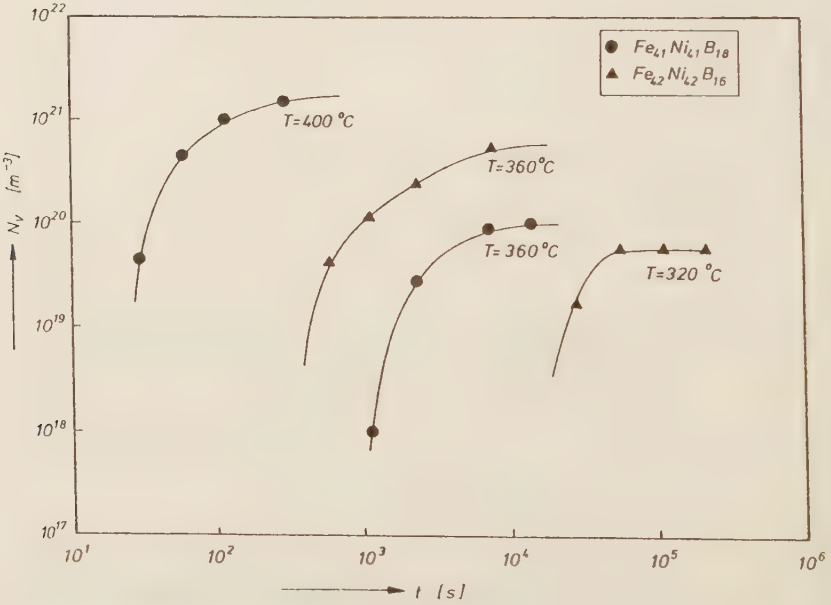


Abb. 20 Volumenkeimbildung für Primärkristallisation: Volumendichte von γ-(Fe,Ni)-Primärkristallen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit t.

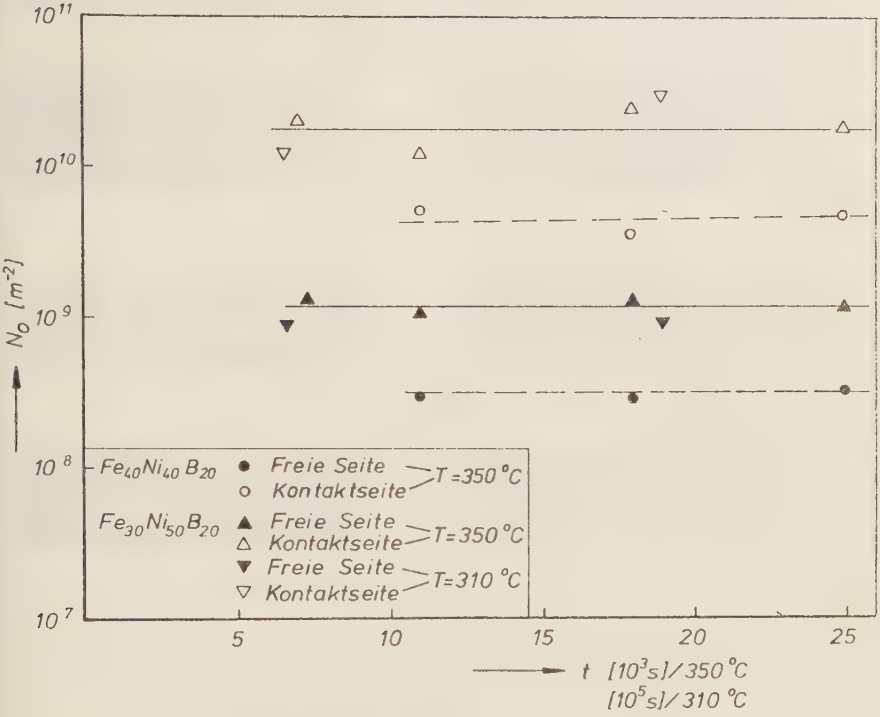


Abb. 21a Oberflächenkeimbildung für eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + σ-$(Fe,Ni)_3B$: Oberflächendichte von eutektischen Zellen N_o in teilkristallisierten Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit t (v=50 ms^{-1}).

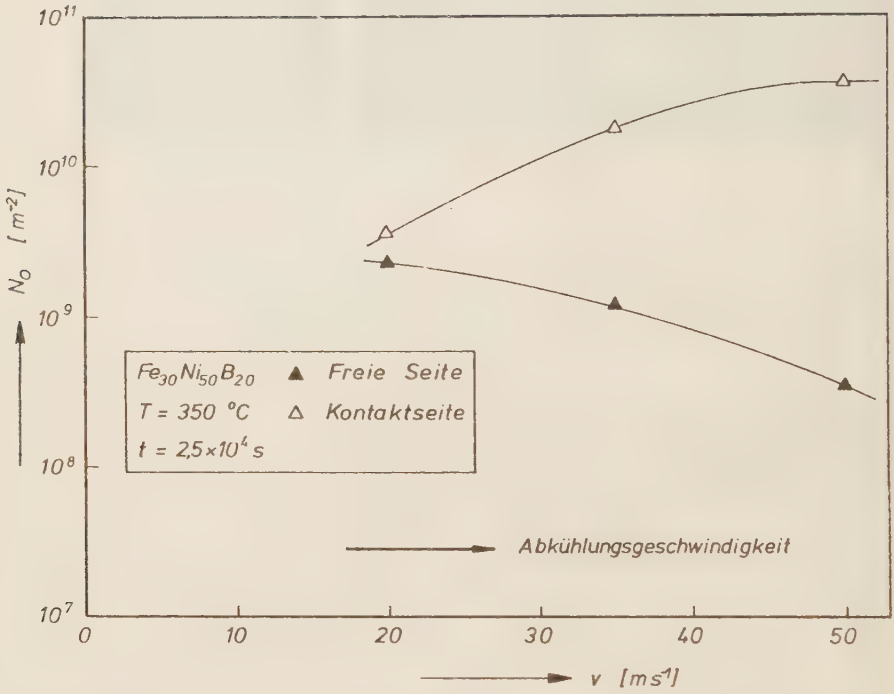


Abb. 21b Oberflächenkeimbildung für eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$: Oberflächendichte von eutektischen Zellen N_o in teilkristallisierten Proben in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung, d.h. der Radumfangsgeschwindigkeit v.

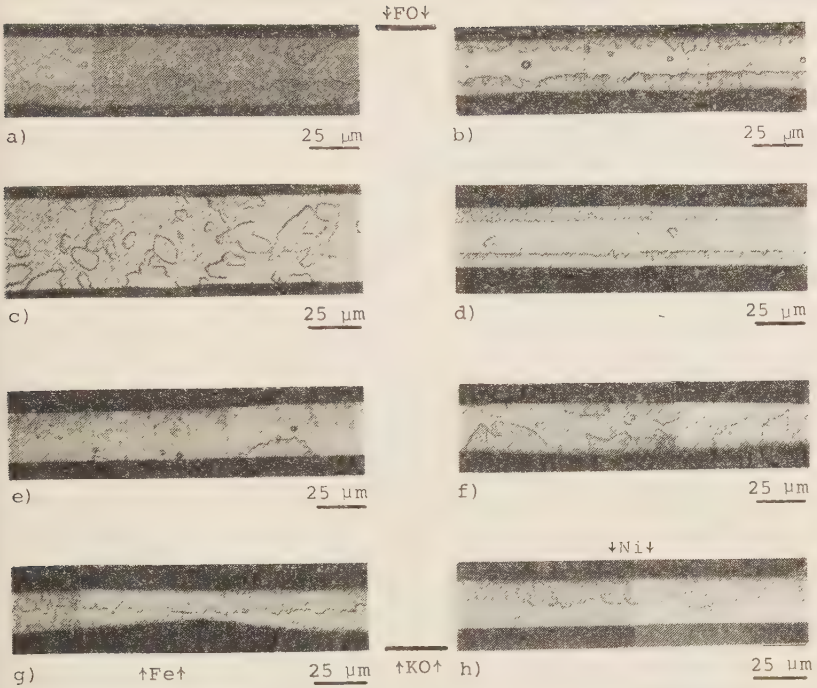


Abb. 22 Oberflächenkeimbildung für eutektische Kristallisation von γ-(Fe,Ni) + o-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. Vor der Wärmebehandlung von jeweils $4{,}2 \times 10^3$ s bei 390°C (Abb. 22d: $1{,}8 \times 10^3$ s bei 390°C) sind die Proben den folgenden Oberflächenbehandlungen unterzogen worden:

a) Gußzustand, keine Oberflächenbehandlung

b) Beidseitig elektrolytisch poliert

c) PC-Probe, Gußzustand, keine Oberflächenbehandlung

d) PC-Probe, beidseitig elektrolytisch poliert

e) Beidseitig elektrolytisch poliert, beidseitig ionengeätzt, unter Vakuum ausgelagert

f) Beidseitig elektrolytisch poliert, beidseitig ionengeätzt, unter O_2 ausgelagert

g) Beidseitig elektrolytisch poliert, Kontaktoberfläche (KO) mit Fe bedampft

h) Beidseitig elektrolytisch poliert, beidseitig ionengeätzt, freie Oberfläche (FO) mit Ni bedampft

PC- Planar Casting

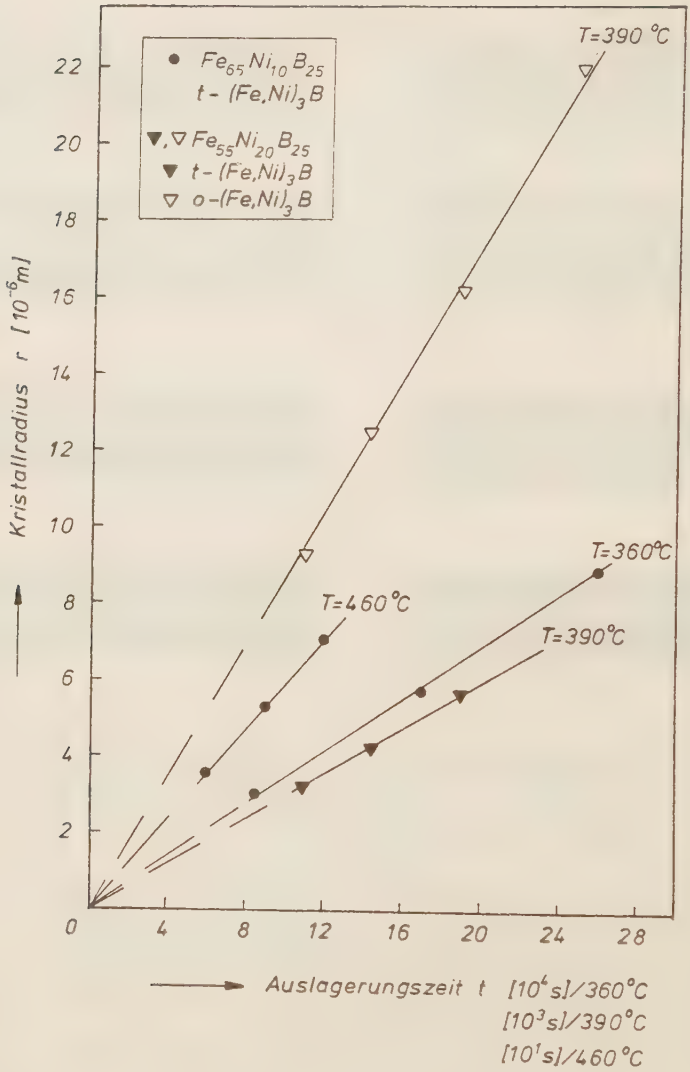


Abb. 23a Kristallwachstum während polymorpher Kristallisation: Zunahme der Kristallradien r mit der Auslagerungszeit t.

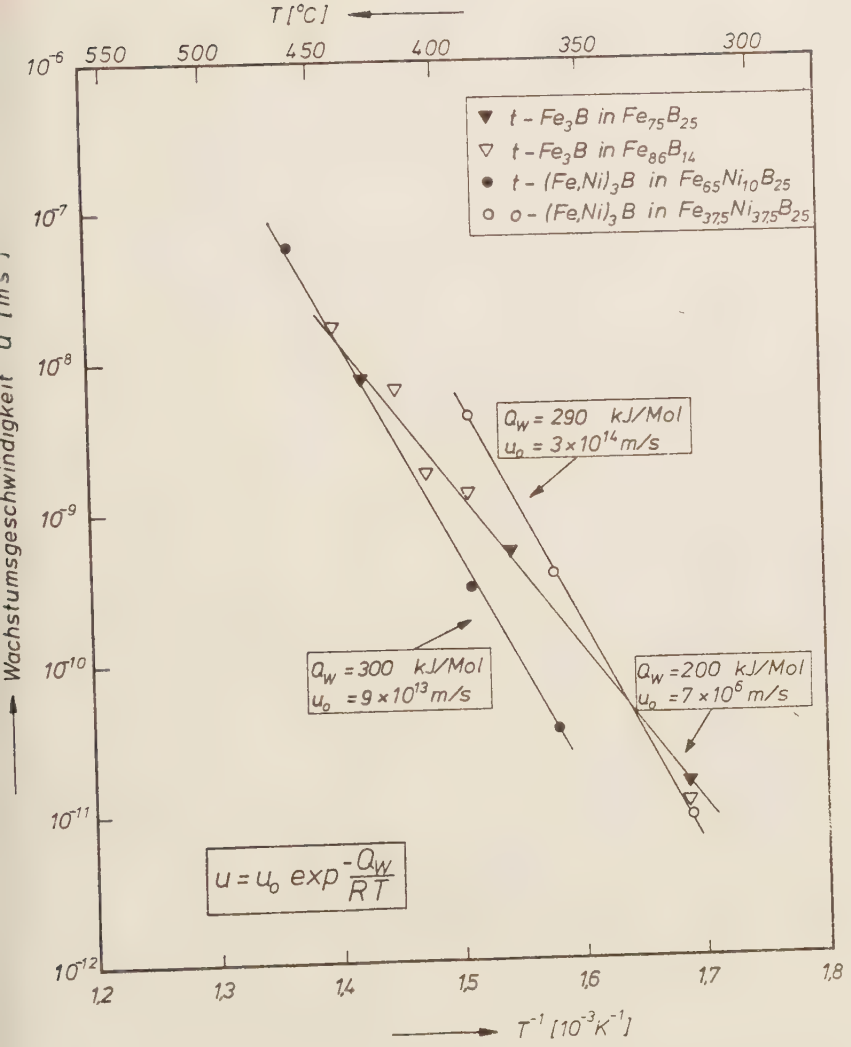


Abb. 23b Kristallwachstum während polymorpher Kristallisation: Wachstumsgeschwindigkeit u in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T.

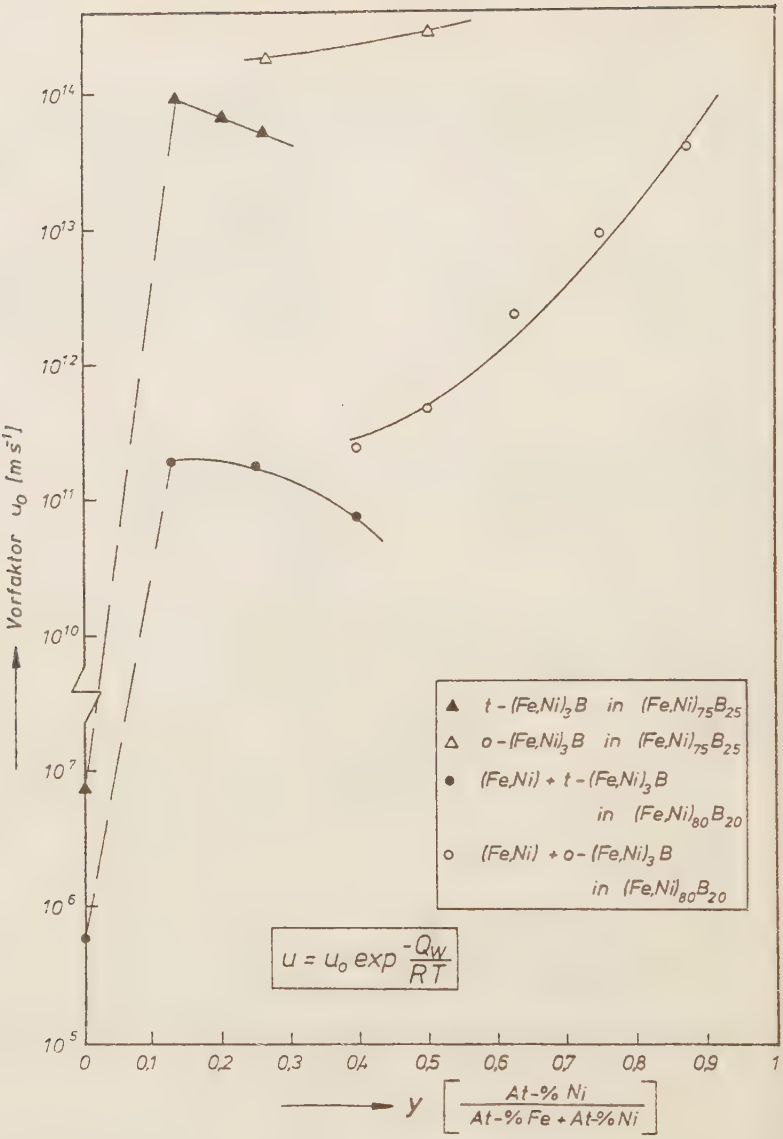


Abb. 24 Kristallwachstum während polymorpher und eutektischer Kristallisation: Vorfaktor u_0 in Abhängigkeit vom Ni/Fe-Verhältnis y.

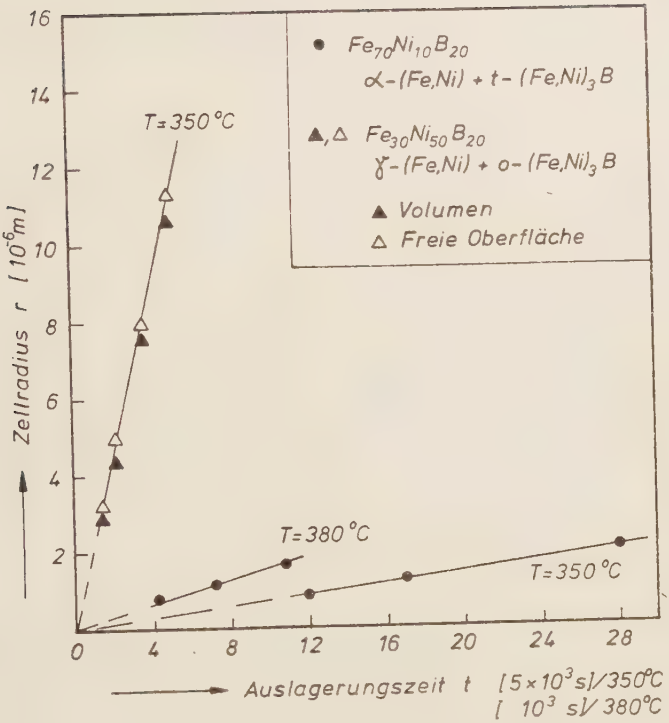


Abb. 25a Wachstum während eutektischer Kristallisation: Zunahme der Radien eutektischer Zellen r (große Halbachse) mit der Auslagerungszeit t.

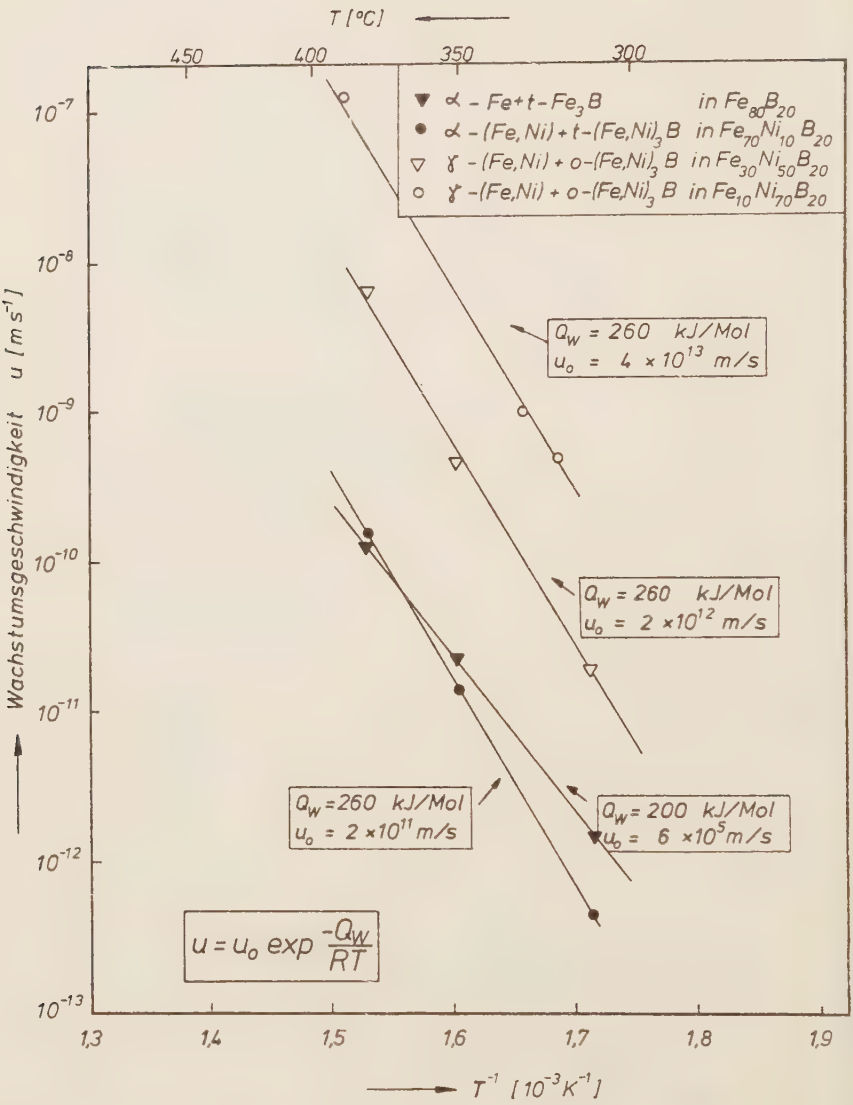


Abb. 25b Wachstum während eutektischer Kristallisation: Wachstumsgeschwindigkeit u in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T.

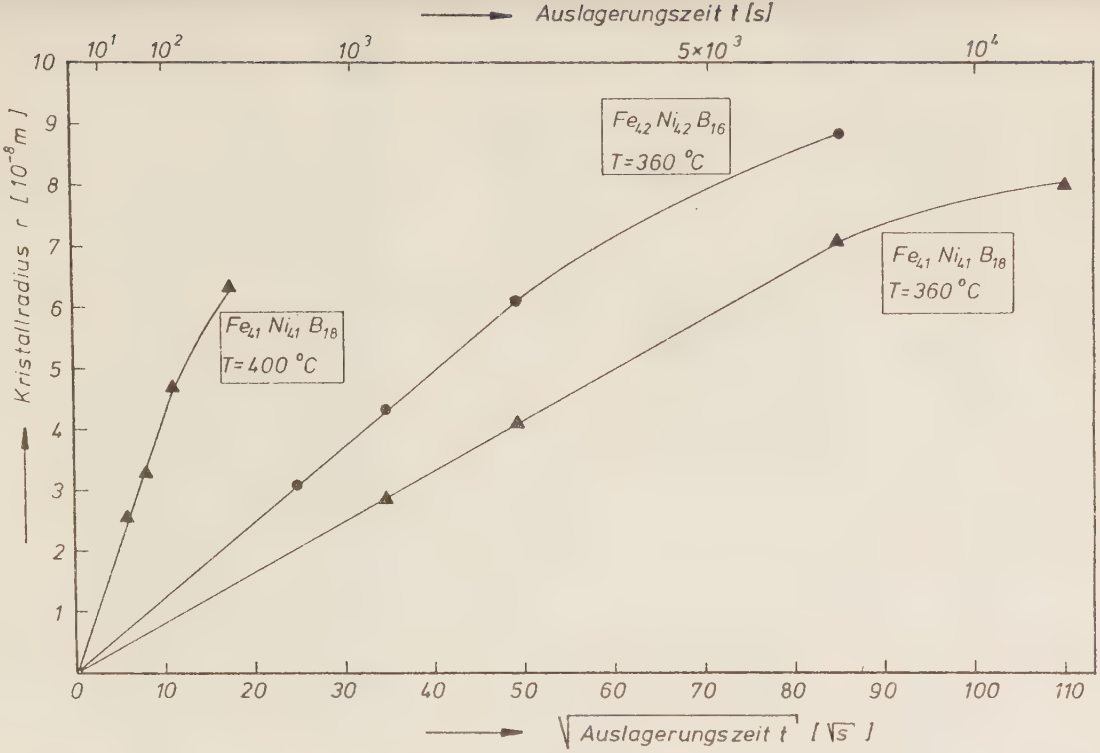


Abb. 26 Kristallwachstum während primärer Kristallisation: Zunahme der Primärkristallradien r mit der Auslagerungszeit t.

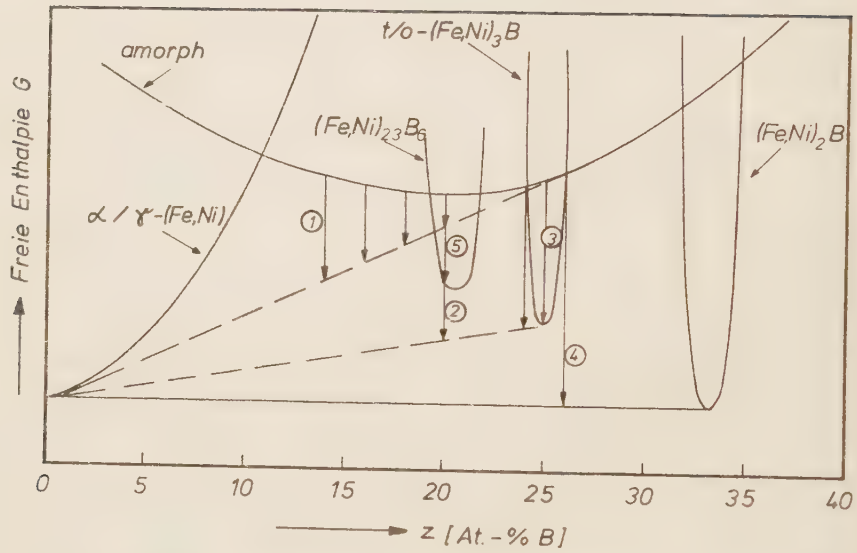


Abb. 27 Hypothetisches Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagramm: Abhängigkeit der Freien Enthalpie G der in Fe-Ni-B-Legierungen auftretenden Phasen vom B-Gehalt z. Folgende Kristallisationsreaktionen sind eingetragen:

1. Primärkristallisation: a'' → a' + α/γ-(Fe,Ni)
2. Eutektische Kristallisation: a'' → α/γ-(Fe,Ni) + t/o-$(Fe,Ni)_3B$
3. Polymorphe Kristallisation: a'' → t/o-$(Fe,Ni)_3B$
4. Eutektische Kristallisation: a'' → α/γ-(Fe,Ni) + $(Fe,Ni)_2B$
5. Polymorphe Kristallisation: a'' → $(Fe,Ni)_{23}B_6$

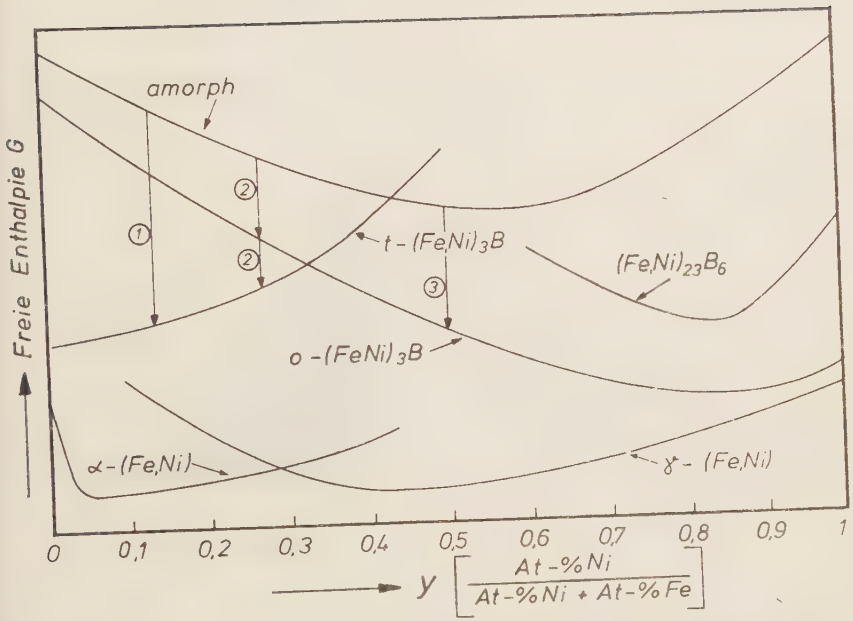


Abb. 28 Hypothetisches Freie-Enthalpie-Konzentrationsdiagramm: Abhängigkeit der Freien Enthalpie G der in Fe-Ni-B-Legierungen auftretenden Phasen vom Ni/Fe-Verhältnis y (T ≈ 400°C). Folgende Kristallisationsreaktionen sind eingetragen:

1. Polymorphe Kristallisation: a'' → t-$(Fe,Ni)_3B$
2. Polymorphe Kristallisation: a'' → t-$(Fe,Ni)_3B$ und a'' → o-$(Fe,Ni)_3B$
3. Polymorphe Kristallisation: a'' → o-$(Fe,Ni)_3B$

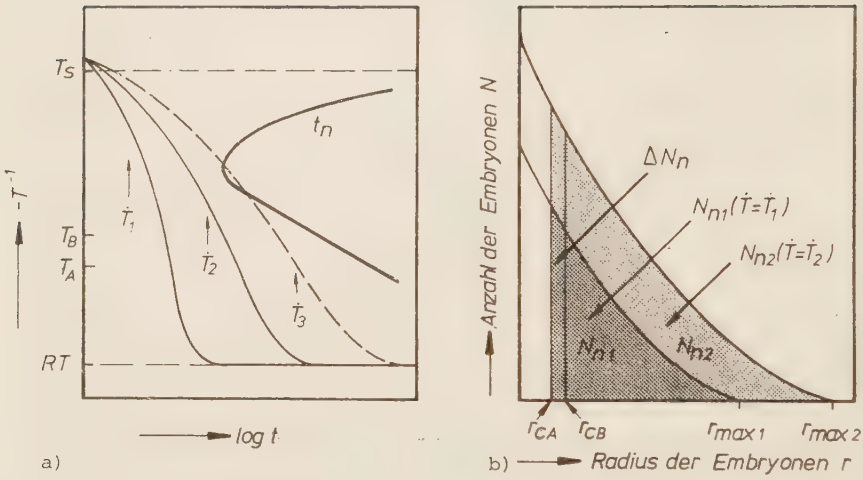


Abb. 29 Eingeschreckte Keime

a) Schematisches Zeit-Temperatur-Kristallisations-Diagramm für den Beginn der Keimbildung t_n in einer unterkühlten Schmelze. Die mittleren Abkühlungsgeschwindigkeiten $\dot{T}_1$ und $\dot{T}_2$ führen zu glasiger Erstarrung. Bei $\dot{T}_3$ tritt Keimbildung auf.

b) Schematische Darstellung der in einem Glas eingefrorenen Embryonenverteilung, das mit $\dot{T}_1$ bzw. $\dot{T}_2$ abgekühlt worden ist. Beim Anlassen des z.B. mit $\dot{T}_1$ abgekühlten Glases bei T_A beträgt die Anzahl der wachstumsfähigen Keime N_{n1} ($r_{cA} \leq r \leq r_{max1}$); bei T_B beträgt sie $N_{n1}-\Delta N_n$ (r_{cA}, r_{cB}: kritischer Keimradius bei T_A bzw. T_B).

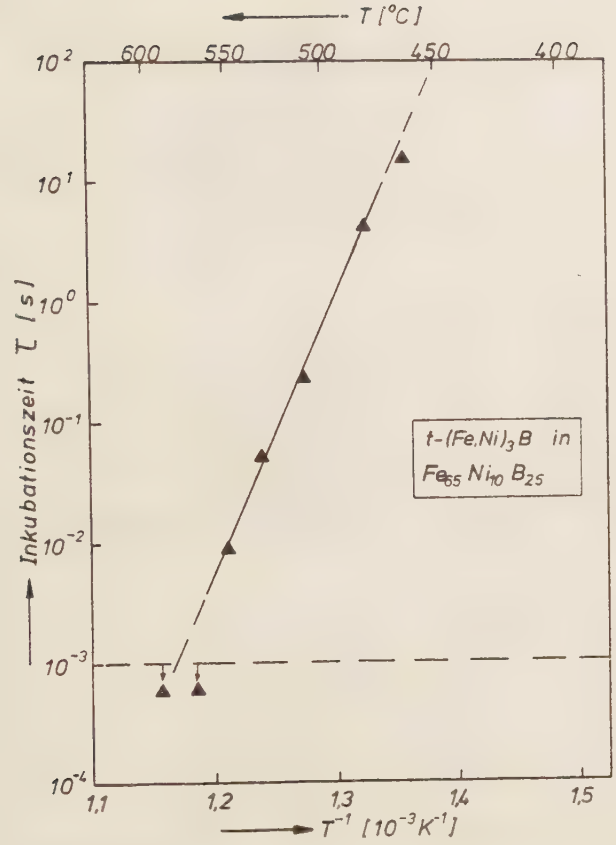


Abb. 30 Thermisch aktivierte Keimbildung: Inkubationszeit τ für thermisch aktivierte Keimbildung von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ ($v=50\ ms^{-1}$) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T (Anhang A2).

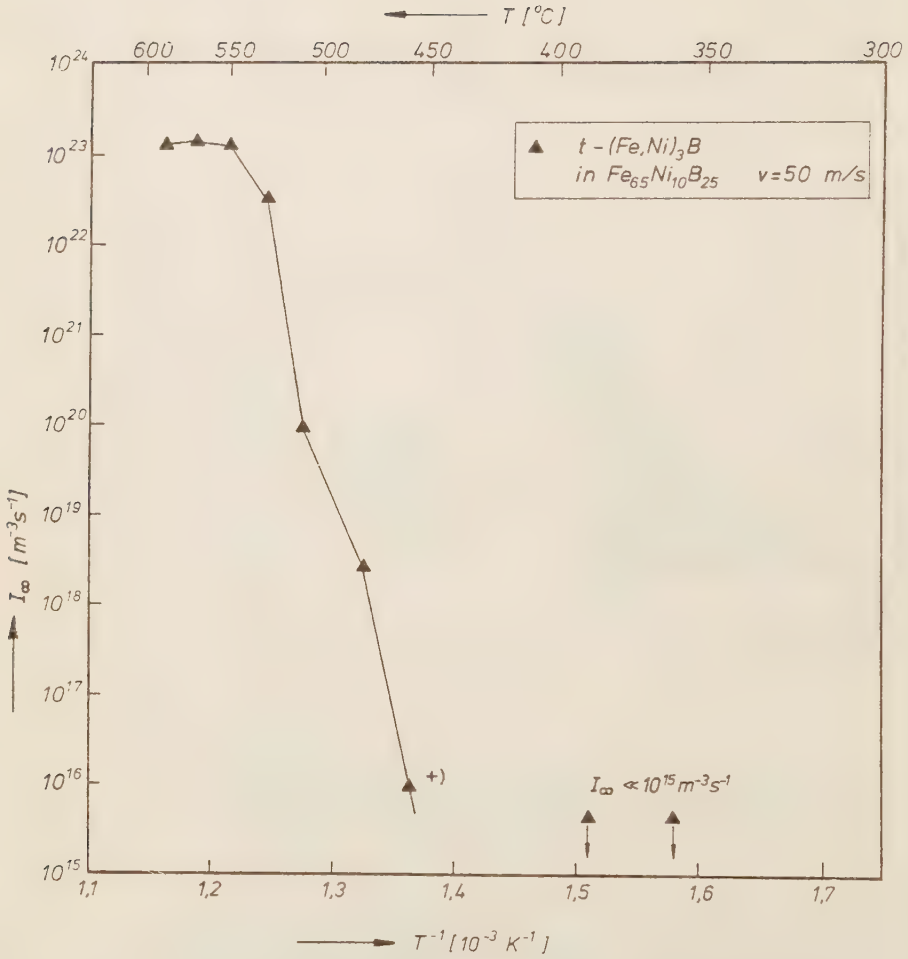


Abb. 31 Thermisch aktivierte Keimbildung: Stationäre Keimbildungsraten I_∞ in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T (abgeschätzt aus $N_V(t)$ und τ, Anhang A2; +)teilkristallisierter Zustand: $I \simeq N_V \cdot t^{-1}$).

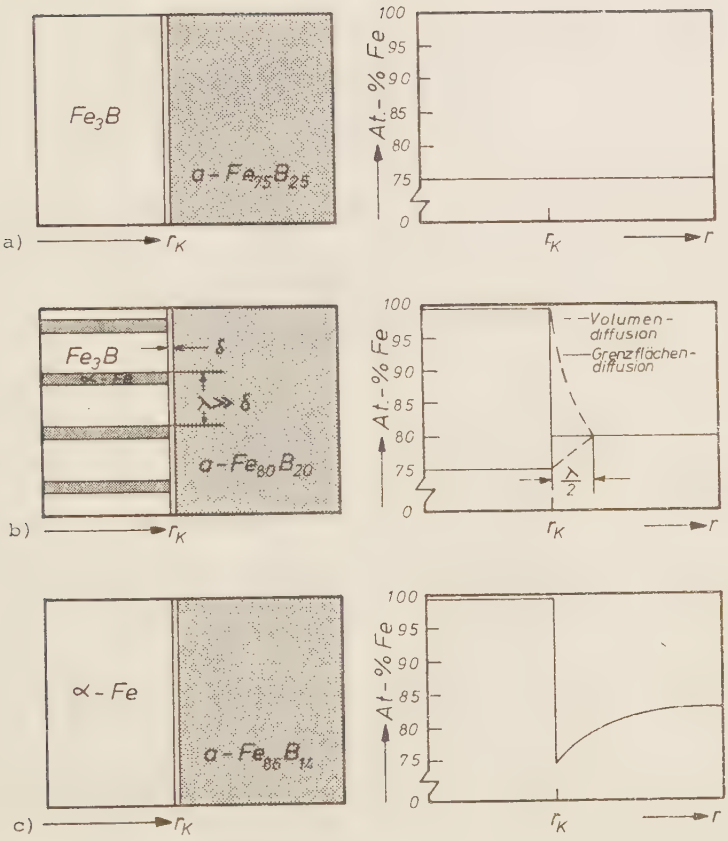


Abb. 32 Wachstum: Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten über der Reaktionsfront für

a) Polymorphe Kristallisation in $Fe_{75}B_{25}$
b) Eutektische Kristallisation in $Fe_{80}B_{20}$
c) Primärkristallisation in $Fe_{86}B_{14}$

(r_k: Kristall- bzw. Zellradius, λ: Lamellenabstand, δ : Dicke der Reaktionsfront).

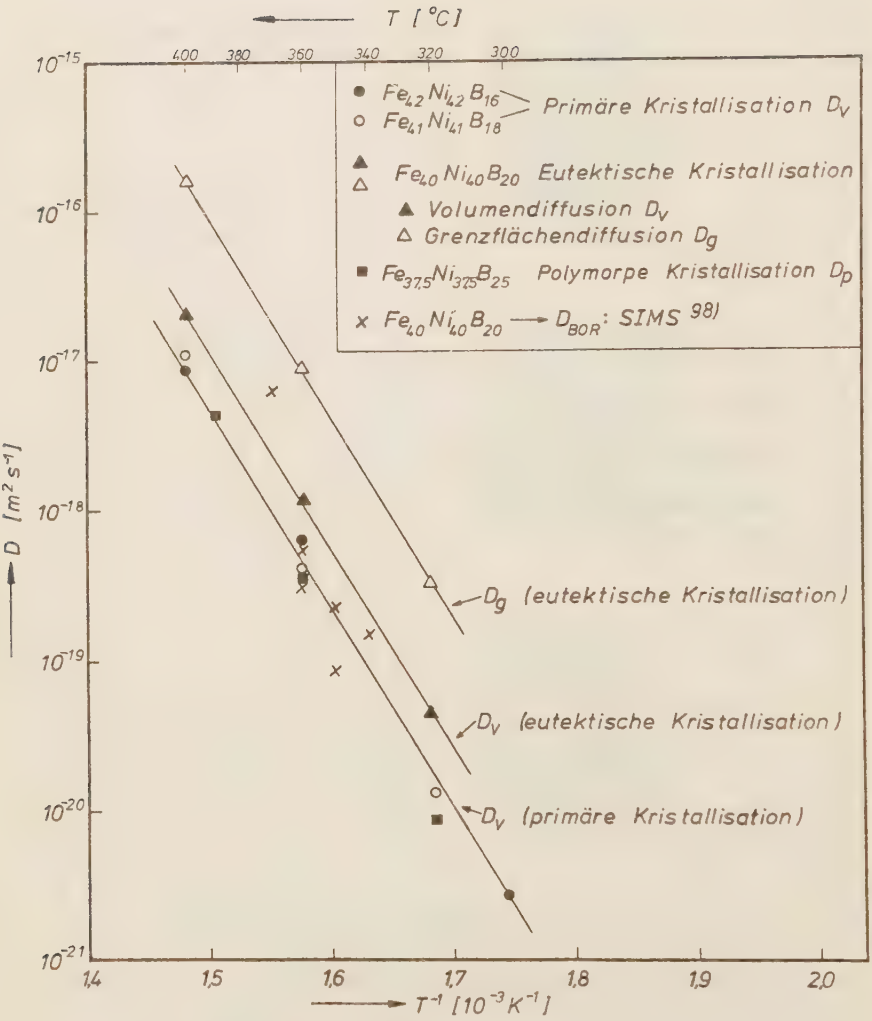


Abb. 33 Diffusionskoeffizienten in Fe-Ni-B-Gläsern abgeschätzt aus den Wachstumsgeschwindigkeiten während polymorpher, eutektischer und primärer Kristallisation (x: Direkt gemessene B-Diffusion in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ [98]).

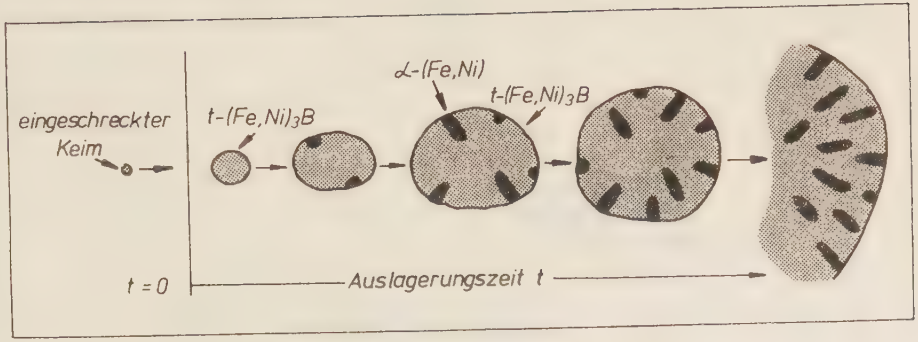


Abb. 34 Wachstum: Schematische Darstellung des Wachstumsverhaltens bei der eutektischen Kristallisation von α-(Fe,Ni) + t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ (entartetes Eutektikum).

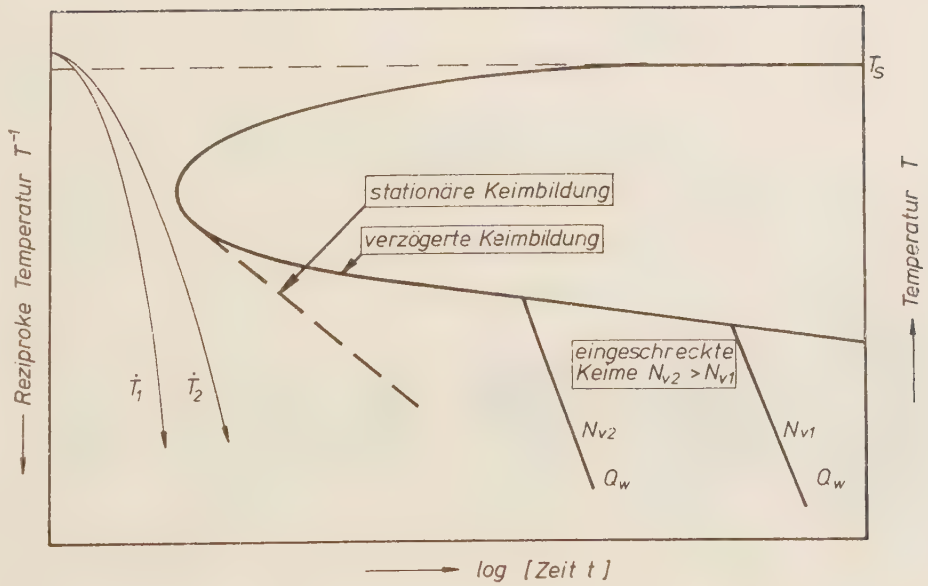


Abb. 35 Kristallisationskinetik: Schematisches Zeit-Temperatur-Kristallisationsdiagramm für den Beginn der Kristallisation in polymorph und eutektisch kristallisierenden Fe-Ni-B-Gläsern. N_{V1} und N_{V2} beziehen sich auf die mit $\dot{T}_1$ bzw. $\dot{T}_2$ abgekühlten Legierungen.

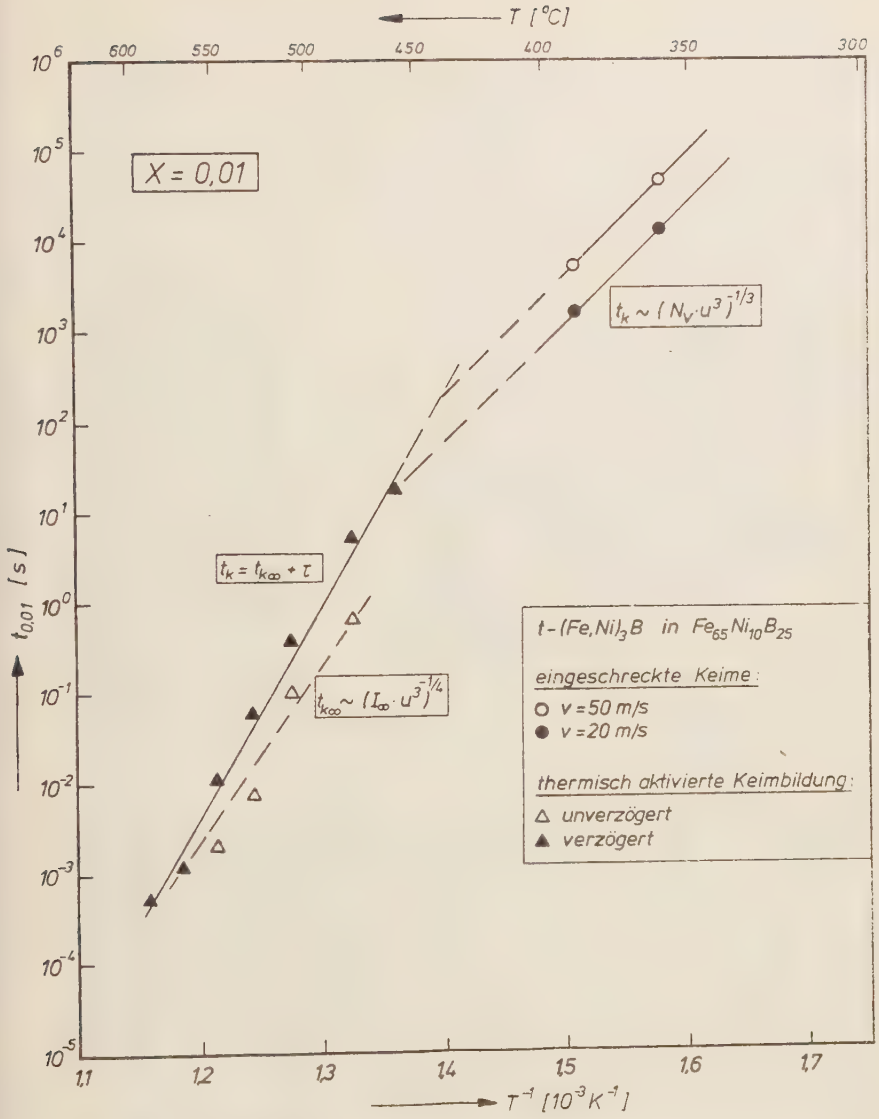


Abb. 36 Kristallisationskinetik: Zeit-Temperatur-Kristallisationsdiagramm für den Beginn der polymorphen Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$ (berechnet aus u, N_V, I_∞, τ für einen kristallisierten Volumenanteil X = 0,01; Anhang A4).

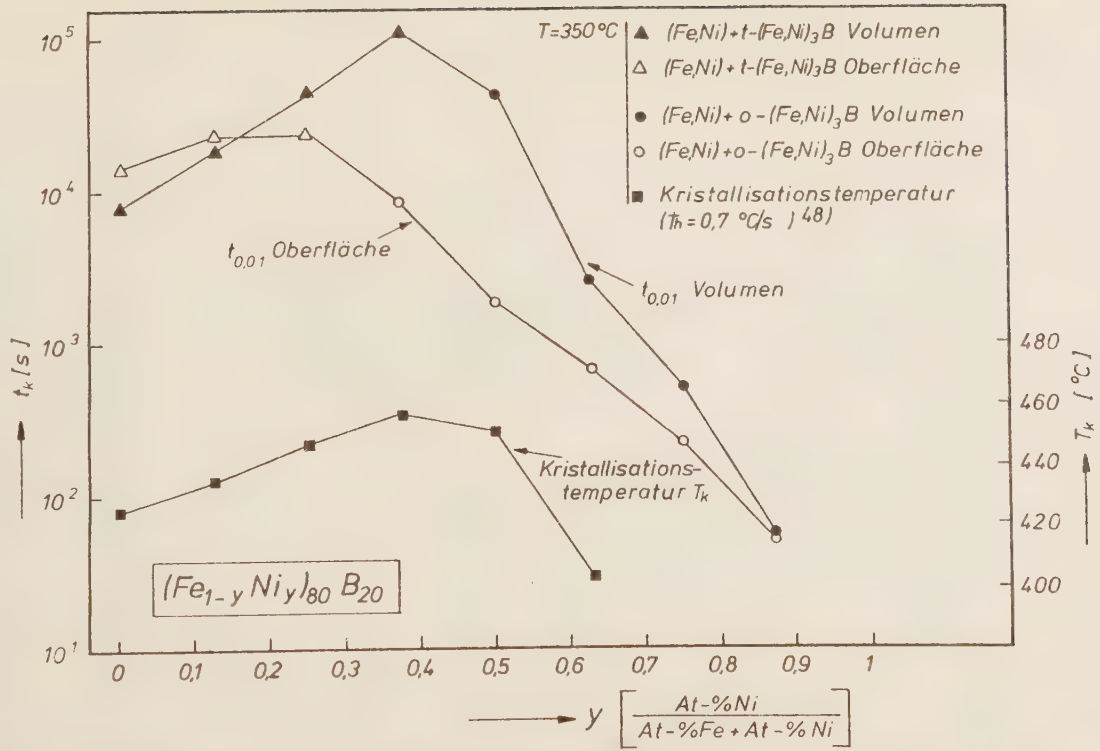


Abb. 37 Kristallisationskinetik: Zeit t_k bis zum Beginn der Kristallisation (X≈0,01) für Volumen- und Oberflächenkristallisation in $(Fe,Ni)_{80}B_{20}$-Gläsern durch eingeschreckte Keime in Abhängigkeit vom Ni/Fe-Verhältnis y (Anhang A4). Zum Vergleich sind mit DTA gemessene Kristallisationstemperaturen T_k für diese Legierungen eingetragen [48].

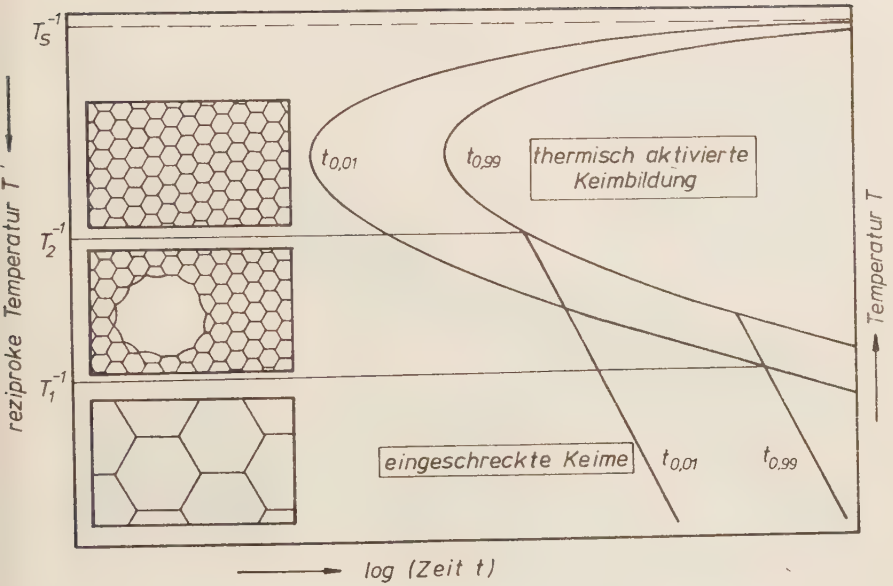


Abb. 38 Gefüge: Schematisches Zeit-Temperatur-Kristallisations-diagramm für Beginn ($t_{0,01}$) und Ende ($t_{0,99}$) der Kristallisation in Fe-Ni-B-Legierungen.

$T > T_2$: feinkörniges Gefüge durch thermisch aktivierte Keimbildung.

$T < T_1$: grobkörniges Gefüge durch Wachstum eingeschreckter Keime

$T_2 > T > T_1$: bimodales Gefüge durch Überlagerung von beiden Mechanismen (Inkubationszeit).

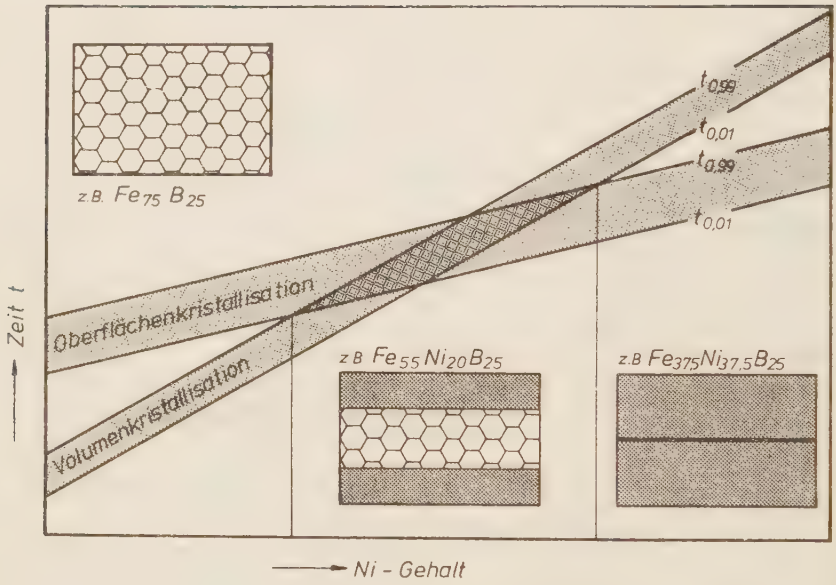


Abb. 39 Gefüge: Schematisches Diagramm für Beginn ($t_{0,01}$) und Ende ($t_{0,99}$) der Volumen- und Oberflächenkristallisation in Fe-Ni-B-Legierungen in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt.

8. ANHANG

A 1. Abschätzung der kritischen Keimgröße r_c

Für große Unterkühlungen gilt [142]:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\Delta S_s (T_s - T)} \frac{2 T}{(T + T_s)} \qquad (19)$$

Unter der Annahme von

$$\sigma = 0{,}2 \ Jm^{-2}$$
$$V_m = 6 \times 10^{-6} \ m^3 Mol^{-1} \quad [143]$$
$$\Delta S_s = 5 - 25 \ JMol^{-1}K^{-1}$$

ergibt sich für die untersuchten Legierungen mit

$$1370 \ K \leq T_s \leq 1570 \ K \text{ und}$$
$$570 \ K \leq T \leq 870 \ K$$

für r_c: $10^{-10} m \leq r_c \leq 10^{-9} m$.

Damit gilt z.B. für T_s = 1470 K und ΔS_s = 15 $JMol^{-1}K^{-1}$ für 670 K (400°C): $r_c = 3{,}5 \times 10^{-10} m$ und damit $r_c \sim r_{Elementarzelle}$ des t/o-$(Fe,Ni)_3B$ (vergl. Tabelle 2).

A 2. Abschätzung von τ und I_∞ für die polymorphe Kristallisation von t-$(Fe,Ni)_3B$ in $Fe_{65}Ni_{10}B_{25}$

Nach Kashchiev [92] gilt (vergl. Abb. 2b):

$$I(t) = I_\infty \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau}\right)\right] \qquad (4)$$

und (vergl. Abb. A1):

$$N_V(t) = I_\infty \left[t - \frac{1}{6}\pi^2\tau - 2\tau \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau}\right)\right] \qquad (20)$$

mit:

$$\tau = \frac{6}{\pi^2} t_0 \qquad (21)$$

Die Gefügeanalyse ergibt (vergl. Abb. A2):

$$t_0 = \frac{r_1 - r_2}{u} = \frac{\Delta r}{u} \qquad \Delta r \Rightarrow \text{Abb. 15c} \qquad (22)$$

$$t = t_1 = \frac{r_1}{u} \qquad (23)$$

N_v = Abb. 14

$$u = u_0 \exp \frac{-Q_w}{RT} \qquad (7)$$

u_0, Q_w = Abb. 23b

A 3. Abschätzung von Diffusionskoeffizienten aus Primärkristallwachstum

Nach Aaron et al. [136] gilt für das volumendiffusionskontrollierte Wachstum kugelförmiger Ausscheidungen:

$$r = \alpha \sqrt{Dt} \qquad (13)$$

mit $\alpha = f(k)$ (24)

mit $k = \frac{2(C_g - C_m)}{C_t - C_g}$ (25)

(C = Konzentration: g ≙ Grenzfläche, m = Matrix, t ≙ Teilchen). Für ein Konzentrationsprofil, wie schematisch in Abb. 32c dargestellt, wird für Gleichung (24) die in Abb. A3 dargestellte Lösung angegeben [136].

Zur Berechnung von k wird angenommen:

1. B-Löslichkeit in α/γ-(Fe,Ni) ≃ 1 %
   ⇒ C_t = 99 At.-% (Fe,Ni)
2. Grenzflächenkonzentration $C_g \simeq (Fe,Ni)_{77}B_{23}$
   ⇒ C_g = 77 At.-% (Fe,Ni)
   (abgeschätzt aus der Zusammensetzung des Eutektikums der 2. Reaktionsstufe)

Daraus ergibt sich:

$(Fe,Ni)_{86}B_{14} \Rightarrow \alpha = 2$

$(Fe,Ni)_{84}B_{16} \Rightarrow \alpha = 1,6$

$(Fe,Ni)_{82}B_{18} \Rightarrow \alpha = 1,3$

$(Fe,Ni)_{80}B_{20} \Rightarrow \alpha = 1,0$

A 4. Berechnung des ZTK-Diagramms (Abb. 36):

Für die Zeit t_k bis zur Kristallisation eines Volumenanteils von X = 0,01 (≙ Kristallisationsbeginn) gilt für kugelförmige Kristalle mit konst. u [84]:

a) Volumenkristallisation

stationäre Keimbildung:

$$t_{k\infty} = \sqrt[4]{\frac{-3 \ln (1-0,01)}{\pi I_\infty u^3}} \qquad (26)$$

verzögerte Keimbildung:

$$t_k = t_{k\infty} + \tau \qquad (27)$$

Wachstum eingeschreckter Keime:

$$t_k = \sqrt[3]{\frac{-3 \ln (1-0,01)}{4\pi N_v u^3}} \qquad (28)$$

b) Oberflächenkristallisation

$$t_k = \frac{0,01 \ s}{u} \qquad (29)$$

mit s = Probendicke

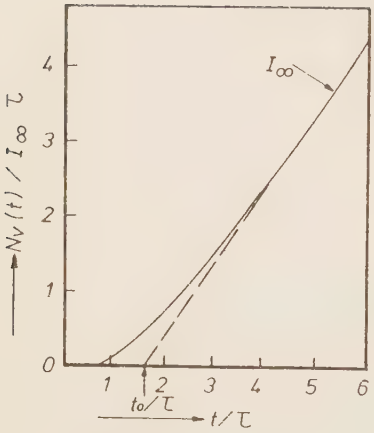


Abb. A1

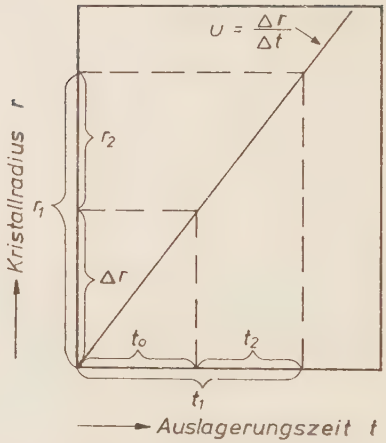


Abb. A2

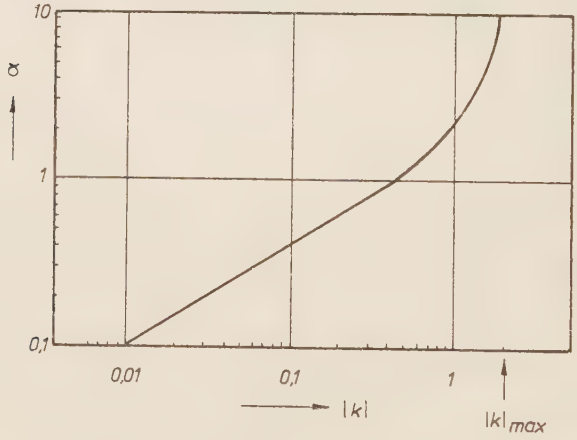


Abb. A3

Abb. A1 Schematische Darstellung des in Gl.(20) zugrundegelegten Anstiegs von N_v über t.

Abb. A2 Abschätzung von t_o aus den gemessenen Kristallradien r_1 und r_2 und der extrapolierten Wachstumsgeschwindigkeit u.

Abb. A3 Lösung von $\alpha = f(|k|)$ aus Gl.(13) nach [136].

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1977 - Oktober 1981 am Institut für Werkstoffe der Abteilung Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. U. Kösler, unter dessen Anleitung die Arbeit entstand. Seine Diskussionsbeiträge und neuen Impulse haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Hornbogen bin ich für wertvolle Hinweise und seine stetige Bereitschaft zur Diskussion dankbar.

Allen Institutsmitgliedern, die mir bei der Durchführung der Experimente behilflich waren, sei an dieser Stelle gedankt. Mein besonderer Dank gilt Frau A. Becker für die Herstellung der amorphen Proben.

Das Land NRW und die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben die vorliegende Arbeit mit finanziellen Mitteln unterstützt, wofür ich mich ebenfalls bedanke.

LEBENSLAUF

Name	Ursula Herold	
geboren am	30. 6. 1952	
Geburtsort	Stuttgart	
Eltern	Hannelore Herold, geb. Walker	
	Eugen Herold	
Schulausbildung	1959 - 1963	Grundschule in Stuttgart
	1963 - 1968	Altsprachl. Gymnasium in Stuttgart
	1968 - 1971	Wirtschaftsgymnasium in Stuttgart
	Juni 1971	Abitur
Berufsausbildung	Januar 1972 - August 1972	Praktikum bei der Daimler-Benz AG in Stuttgart
	WS 72/73 - SS 77	Studium des Allgemeinen Maschinenbaus an der Ruhr-Universität Bochum
	September 1977	Diplomprüfung
Berufstätigkeit	Oktober 1977 - Oktober 1978	Wiss. Hilfskraft,
	seit November 1978	Wiss. Assistentin am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen